

# Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Sebastian Palm  
aus Verden

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
16.6.2009

---

Die Arbeit wurde durchgeführt am:

**Institut für Nichtmetallische Werkstoffe  
der Technischen Universität Clausthal**

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Koreferent: Dr. rer. nat. Martin Schneider

---

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Sebastian Palm

---

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Wolter für die Betreuung meiner Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft, seine Anregungen und natürlich auch dafür, dass ich mich überhaupt den Bindemitteln zugewandt habe.

Herrn Dr. Schneider danke ich für die Übernahme des Koreferats und die Möglichkeit, die Ergebnisse meiner Arbeit im Forschungsinstitut der deutschen Zementindustrie präsentieren und diskutieren zu dürfen.

Ganz besonders danken möchte ich auch Herrn Dr. Dyckerhoff, dessen Stipendium mir diese Arbeit erst ermöglicht hat. Auch Herrn Schaaf vom Stifterverband gilt in diesem Zusammenhang mein Dank für seine stets zügige und unbürokratische Bearbeitung aller Anträge.

Meinem Kollegen Steffen Raschdorf vom Institut für Mathematik danke ich für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Diskussionen. Er hat es stets verstanden, Probleme von einer anderen Seite zu betrachten und damit zur Lösung beizutragen.

Herrn Putzig danke ich für die maßgebliche Hilfe bei der Konstruktionsplanung des Feststoffpyknometers und natürlich auch für die bauliche Umsetzung dieser Pläne.

Dem Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, insbesondere Herrn Dr. Legenhausen und den Mitarbeitern der Werkstatt, danke ich für die Bereitstellung und Wartung des Sichters.

Meinen Kollegen und den technischen Mitarbeitern des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe danke ich für ihre Unterstützung und ihre wertvollen Tipps. Auch meinen HiWi's möchte ich an dieser Stelle für ihren Fleiß danken.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Frau Birgit bedanken. Sie hat mich in schwierigen Phasen dieser Arbeit motiviert, konnte mir in vielen Fragen fachlich behilflich sein und hat den folgenden Text Korrektur gelesen.

---

## INHALTSVERZEICHNIS

0	Zusammenfassung.....	- 4 -
1	Verwendete Abkürzungen.....	- 5 -
2	Ziel der Arbeit.....	- 7 -
3	Stand der Kenntnis.....	- 8 -
3.1	Wirtschaftliche Betrachtung.....	- 8 -
3.2	Granulometrie.....	- 12 -
3.3	Zusammenhang Korngrößenverteilung und Raumausfüllung .....	- 15 -
3.4	Experimentelle Bestimmung der Raumausfüllung.....	- 22 -
3.5	Simulative Bestimmung der Raumausfüllung.....	- 23 -
3.6	Zusammenhang zwischen Raumausfüllung und Wasseranspruch .....	- 24 -
3.7	Hydratation .....	- 26 -
3.7.1	Hydratation von Portlandzement .....	- 26 -
3.7.2	Hydratation von Zementen mit Hüttensand .....	- 27 -
3.7.3	Hydratation von Zementen mit puzzolanischen Komponenten .....	- 28 -
3.8	Zusammenhang zwischen Wasseranspruch, Hydratationsgrad und Festigkeit .....	- 29 -
3.9	Zusammenhang zwischen Porosität und Dauerhaftigkeit.....	- 31 -
3.10	Zusammenhang zwischen Festigkeit und dynamischem Elastizitätsmodul .....	- 32 -
4	Verwendete Methoden .....	- 34 -
4.1	Lasergranulometrie.....	- 34 -
4.2	Scheibenschwingmühle.....	- 34 -

## 0 Inhaltsverzeichnis

---

4.3	Sichter .....	- 34 -
4.4	Heliumpyknometrie .....	- 35 -
4.5	Feststoffpyknometrie (Pyknometerverfahren).....	- 36 -
4.6	Puntkeverfahren .....	- 38 -
4.7	Simultanthermoanalyse (STA).....	- 39 -
4.8	Kleinmörtelprismen .....	- 40 -
4.9	Laservibrometrie .....	- 41 -
4.10	Druckfestigkeitsprüfung .....	- 43 -
4.11	Quecksilberdruckporosimetrie .....	- 43 -
4.12	Raumausfüllungssimulation.....	- 44 -
5	Experimentelles und Ergebnisse.....	- 46 -
5.1	Erzeugung und Charakterisierung der Ausgangsstoffe .....	- 46 -
5.1.1	Korngrößenverteilungen .....	- 46 -
5.1.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	- 50 -
5.1.3	Reindichte .....	- 51 -
5.1.4	Raumausfüllung der Ausgangsstoffe .....	- 51 -
5.2	Vergleich der experimentell und der simulativ ermittelten Raumausfüllungen ..	- 52 -
5.3	Vergleich zwischen Puntke- und Pyknometerverfahren .....	- 56 -
5.4	Raumausfüllungsoptimierung der Bindemittelsysteme.....	- 59 -
5.5	Raumausfüllung der Mörtelsysteme .....	- 63 -
5.6	Druckfestigkeiten .....	- 66 -
5.6.1	Festigkeitsentwicklung von Referenzprismen.....	- 67 -
5.6.2	28-Tage-Druckfestigkeiten der m7043-Serie .....	- 68 -

---

5.7	Entwicklung der x/11-Serie .....	- 69 -
5.7.1	Raumausfüllungen der Mörtel x/11-Serie .....	- 71 -
5.7.2	Druckfestigkeitsentwicklung der x/11-Mörtelserie.....	- 73 -
5.8	Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und dynamischem E-Modul.....	- 78 -
5.9	Zusammenhang zwischen Hydratationsgrad und Druckfestigkeit.....	- 79 -
5.10	Porosität .....	- 84 -
5.11	zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse .....	- 87 -
6	Ausblick.....	- 89 -
7	Literatur .....	- 92 -
8	Curriculum Vitae.....	- 97 -

## **0 ZUSAMMENFASSUNG**

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Einsatzmöglichkeiten verschiedenster Stoffe zur Klinkersubstitution zu untersuchen. Es sollte ein hinsichtlich der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung optimiertes Bindemittel erzeugt werden, das hohen Anforderungen an die Festigkeit genügt.

Zur Bestimmung der Raumausfüllung wurde ein neues Verfahren entwickelt [PAL 06], [PAL 09], das geeignet ist, die trockene Raumausfüllung disperser Systeme maschinell und reproduzierbar zu messen. Es konnte gezeigt werden, dass sich die trocken bestimmte Raumausfüllung direkt in den Wasseranspruch eines Bindemittel- oder Mörtelsystems umrechnen lässt. Mit Hilfe dieses Pyknometerverfahrens und einer Simulationssoftware [RAS 06] konnten hinsichtlich der Raumausfüllung optimale Korngrößenverteilungen gefunden werden. Diesen Korngrößen wurden dann Komponentenverteilungen überlagert. Dabei kamen verschiedenste Stoffe (u.a. Hüttensand, Glas- und Ziegelmehl, Flugasche) zur Substitution des Klinkers zum Einsatz. Es hat sich gezeigt, dass eine Kombination von Klinker, Flugasche und Hüttensand in verschiedenen Fraktionen zu einem Bindemittel führt, das den Anforderungen der Festigkeitsklasse 52,5 N genügt. Der Klinkeranteil unterhalb der Korngröße 10µm beträgt in diesem System lediglich 15%, während bei einem vergleichbaren CEM I 52,5 R 60% aller Partikel unterhalb 10µm liegen.

Durch die hohe Raumausfüllung des Systems konnte zusätzlich die Mörtelporosität nach 28 Tagen um 50% gesenkt werden, was auf hohe Dauerhaftigkeiten schließen lässt.

Ein weiteres Ergebnis der vorliegenden Arbeit war die Definition eines hydrationsgradbezogenen Wasser/Bindemittel-Wertes, der die Vorausberechnung der Mörtelfestigkeit aus dem Bindemittelhydrationsgrad, dem Bindemittelanteil im Mörtel und der raumausfüllungsbedingten Anmachwassermenge ermöglicht.



# 1 VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

## Bindemittelkomponenten

fC	-	Feinstzement
fHS	-	Feinsthüttensand
FA	-	Steinkohlenflugasche Mikrosit M10
fZ, fZII	-	Ziegelmehle
GM	-	Glasmehl
MS	-	Mikrosilika
C10-36	-	Zementfraktion 10-36µm
C10-63	-	Zementfraktion 10-63µm
HS 63-125	-	Hüttensand der Korngröße 63-125µm
HS 125-250	-	Hüttensand der Korngröße 125-250µm
K63-125	-	Klinker der Korngröße 63-125µm
K125-250	-	Klinker der Korngröße 125-250µm

## Probenbezeichnungen

AfK 1	-	Bindemittelausfallkörnung aus einem Feinststoff, C10-63 und HS125-250 / K125-250
AfK 2	-	Bindemittelausfallkörnung aus einem Feinststoff, C10-63 und HS90-150
m7043	-	Mörtel aus AfK1, Sand 0,5-1mm und Sand 1-2mm
x/11	-	Bindemittelausfallkörnung aus Feinststoff, C10-36 und HS63-125 / K63-125
m x/11	-	Mörtel aus Bindemittel x/11, Sand 0,25-0,5mm und Sand 1-2mm

### häufig verwendete Formelabkürzungen

$d'$	-	Lageparameter der RRSB-Verteilung
$n$	-	Steigungsmaß der RRSB-Verteilung
$\rho_P$	-	Reindichte der Probe [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{KS}$	-	Dichte der komprimierten Schüttung [g/cm <sup>3</sup> ]
$RA_{ex}$	-	experimentelle Raumausfüllung nach Pyknometerverfahren [%]
$RA_{Pun}$	-	experimentelle Raumausfüllung nach Puntkeverfahren [%]
$RA_{sim}$	-	simulative Raumausfüllung [%]
$WA$	-	volumenbezogener Wasseranspruch [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	-	Druckfestigkeit [MPa]
$E_{dyn}$	-	dynamischer Elastizitätsmodul [MPa]
$AW$	-	verwendete Anmachwassermenge [g(H <sub>2</sub> O)/g(Feststoff)]
$BA$	-	Bindemittelanteil im Mörtel [%]
$HG$	-	Hydratationsgrad [%]
$HWB$	-	hydratationsgradbezogener Wasser/Bindemittel-Wert

## **2 ZIEL DER ARBEIT**

Die Anforderungen an zementbasierte Bindemittel sind in den letzten Jahren deutlich gestiegen. Es werden immer weniger einfache Zemente der Normfestigkeitsklasse 32,5N/mm<sup>2</sup> nachgefragt [BDZ 08], sondern zunehmend mehr hochwertige 42,5 oder 52,5N/mm<sup>2</sup>-Zemente, die zudem genau definierte, dem jeweiligen Bauvorhaben angepasste Eigenschaften aufweisen müssen. Ein wirtschaftliches Problem stellen auch die CO<sub>2</sub>-Emissionen, die bei der Klinkerproduktion auftreten, dar. So lässt sich der bei der Entsäuerung des Kalksteins entstehende CO<sub>2</sub>-Anteil nicht reduzieren, während der durch den thermischen Prozess bedingte Anteil durch den Einsatz von Sekundärbrennstoffen und eine exakte Prozessführung bereits weitgehend minimiert ist.

Die Lösung dieser Problematik liegt in der Entwicklung von leistungsfähigen Bindemitteln, die aus einem möglichst geringen Klinkeranteil und entsprechend aus einem hohen Anteil an Substituten bestehen. Diese Substitute, wie zum Beispiel Hüttensand, Steinkohlenflugasche oder Mikrosilika, müssen für Hochleistungsbindemittel allerdings auch hohe Anforderungen erfüllen und entsprechend aufbereitet werden.

Diese Arbeit soll den Zusammenhang zwischen der Korngrößenverteilung, der Komponentenverteilung innerhalb der einzelnen Kornfraktionen, der daraus resultierenden Raumausfüllung und der Festigkeitsentwicklung von Multikompositbindemitteln klären. Im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit sollen auch die Einflüsse der verschiedenen Komponenten auf die Porosität untersucht werden. Es sollen Bindemittel aus möglichst vielen verschiedenen Klinkersubstituten definierter Korngrößenfraktionen aufgebaut werden. Um deren Raumausfüllung und damit deren Wasseranspruch, der einen entscheidenden Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung hat, bestimmen zu können, soll ein neues Messverfahren zur Erfassung der Packungsdichte eines beliebigen Korngemisches entwickelt werden.

Um ein optimiertes Multikompositbindemittel herzustellen, ist es außerdem sinnvoll, nicht nur den Einfluss der verschiedenen Materialien auf die Raumausfüllung sondern auch auf den erreichbaren Hydratationsgrad des Bindemittels zu bestimmen. Die Quantifizierung dieses Hydratationsgrades ist ebenfalls Bestandteil dieser Arbeit.

### 3 STAND DER KENNTNIS

#### 3.1 Wirtschaftliche Betrachtung

Die Anforderungen an zementbasierte Bindemittel sind innerhalb der letzten Jahre deutlich gestiegen. Es werden immer mehr hochwertige Zemente gefordert, wie Abbildung 3.1 zeigt:

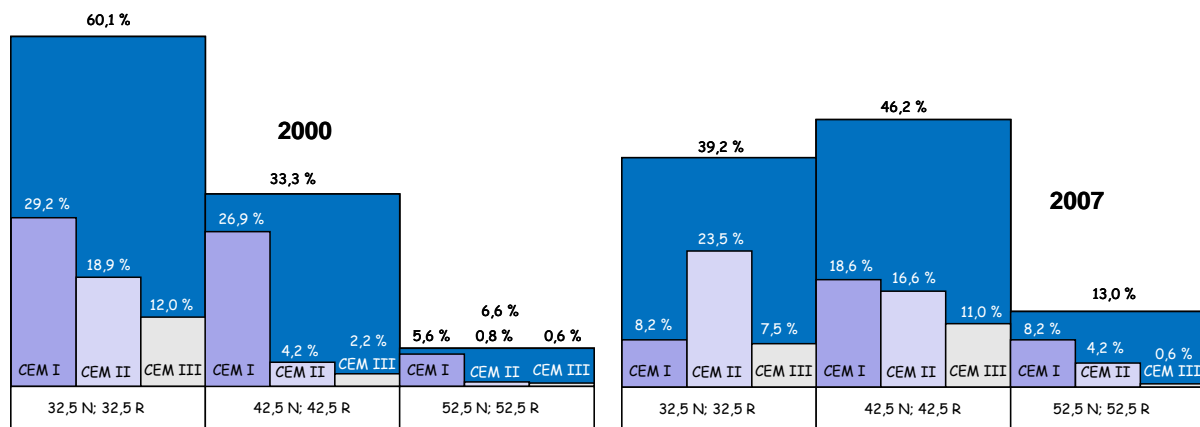


Abbildung 3.1: Entwicklung der Zementfestigkeitsklassen und -sorten 2000 zu 2007 [VDZ 07]

Die Produktion von Zementen der Festigkeitsklasse 32,5 ist von 2000 bis 2007 von 60,1% auf 39,2% zurückgegangen, während die Nachfrage an Zementen höherer Festigkeit, insbesondere an der Festigkeitsklasse 52,5, deutlich gestiegen ist. Einer der Gründe dafür ist die Forderung nach Minimierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Zementindustrie. Die Zementsorte CEM I, die ausschließlich aus Klinker besteht, wird durch CEM II und CEM III ersetzt. Da diese bei gleicher Mahlfineinheit wie ein CEM I 32,5 R geringere Frühfestigkeiten aufweisen, werden CEM II und CEM III entsprechend feiner aufgemahlen. Daraus resultiert nicht nur eine höhere Früh- sondern auch eine höhere Endfestigkeit.

CO<sub>2</sub> entsteht bei der Herstellung von Klinker als Summe dreier Faktoren. Dies sind die thermisch bedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen, die Emissionen durch den elektrischen Energieverbrauch und die rohstoffbedingten Emissionen. Um die notwendigen Klinkerphasen im Drehrohrofen zu erzeugen, ist eine Temperatur von 1400 bis 1450°C erforderlich. Daraus resultiert eine Flammtemperatur von mindestens 2000°C [VDZ 03]. Zur Erzeugung dieser Temperatur werden immer mehr fossile Brennstoffe durch Sekundärbrennstoffe ersetzt (Abbildung 3.2).

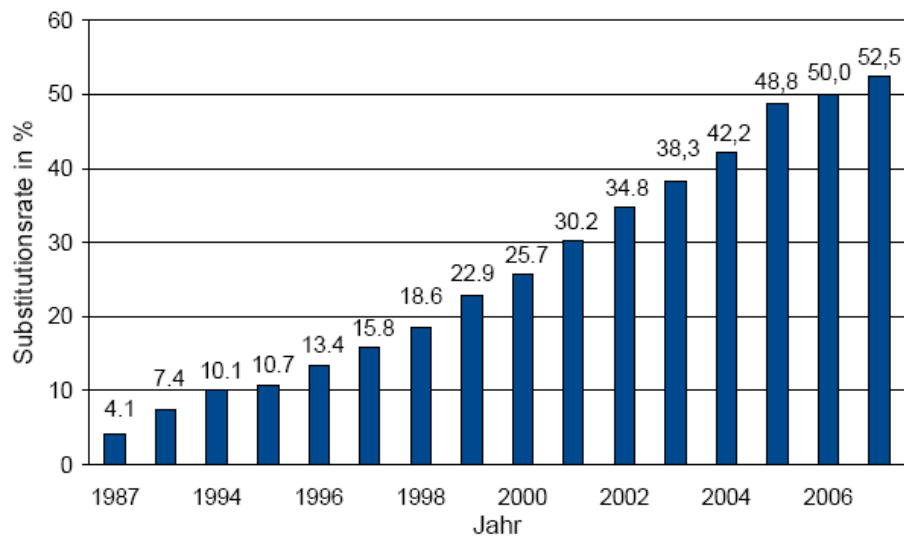


Abbildung 3.2: Anteil an Sekundärbrennstoffen bei der Klinkerproduktion [VDZ 07]

Vorteilhaft bei dieser Substitution sind die niedrigeren Kosten der Sekundärbrennstoffe, sowie die Tatsache, dass die entstehenden Aschen nahezu aller Sekundärbrennstoffe schadlos in den Klinker eingebaut werden können. Die Abwärme des Brennprozesses wird zur Trocknung des Rohmehls eingesetzt. Der Brennstoffenergiebedarf ist durch einen hohen Wirkungsgrad der Prozessführung bereits weitestgehend minimiert, wie Abbildung 3.3 zeigt.

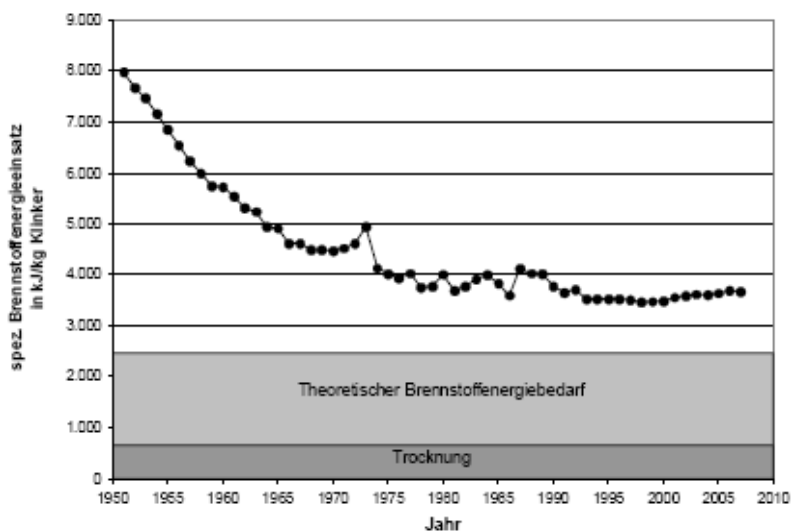


Abbildung 3.3: Brennstoffenergieverbrauch bei der Klinkerproduktion [VDZ 07]

Die Fläche zwischen dem tatsächlichen und dem theoretischen Energiebedarf entspricht den Wärmeverlusten.

Elektrische Energie wird zum Großteil bei der Mahlung des Rohmehls und des Klinkers verbraucht. Die benötigte Energiemenge wurde in den letzten Jahren zwar durch den Einsatz leistungsfähigerer Mühlensysteme minimiert. Allerdings wird für steigende Anforderungen an die Festigkeit (Abbildung 3.1) eine höhere Mahlfeinheit der Bindemittel benötigt, was die Energieeinsparung pro Tonne Zement durch effizientere Mühlen wieder relativiert.

Der rohstoffbedingte Anteil an CO<sub>2</sub>-Emissionen („Prozess-CO<sub>2</sub>“) lässt sich bei der Herstellung von Klinker nicht direkt minimieren, da die Rohstoffkomposition durch die für die Festigkeitsentwicklung benötigten Phasen gegeben ist. Der Einsatz von CEM II und CEM III senkt allerdings den Anteil von Klinker im Zement und bewirkt dadurch eine indirekte Einsparung von CO<sub>2</sub>. Abbildung 3.4 zeigt die Summe aller CO<sub>2</sub>-Emissionen pro Tonne Zement im Bundesdurchschnitt.

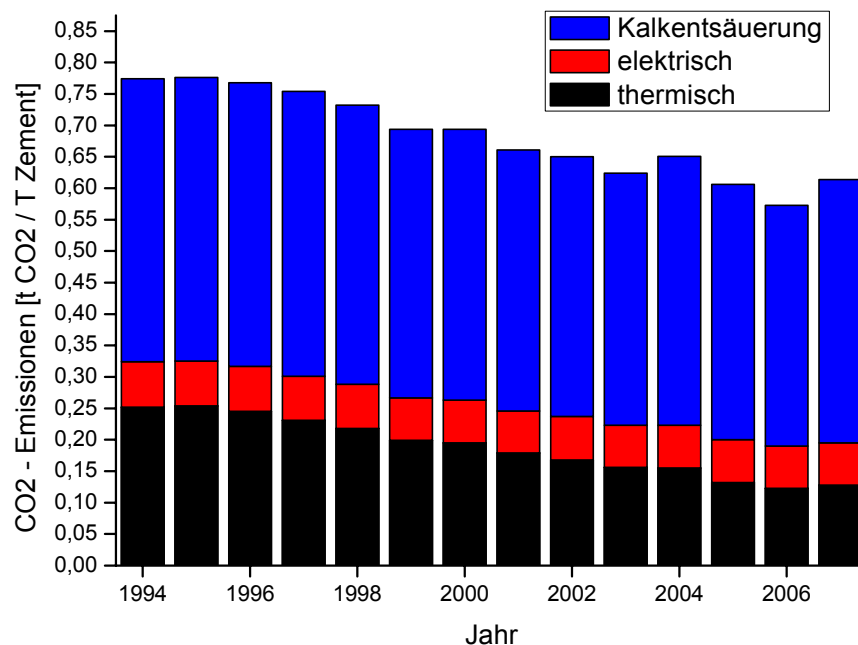


Abbildung 3.4: spezifische CO<sub>2</sub>-Emissionen [VDZ 07]

Eine effiziente Minimierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen lässt sich, wie beschrieben, vor allem durch den Einsatz von Hochofen- und Portlandkompositzementen erreichen. Die Reaktivität dieser Zemente wird über die Mahlfeinheit ihrer Komponenten gesteuert, was insbesondere beim Hüttensand zu einem hohen Energiebedarf führt [LOC 00]. Der Einsatz von leichter mahlbaren Stoffen, wie Glas- oder Ziegelmehlen, sowie von Sekundärstoffen, die nicht durch Mahlung sondern durch Sichtung gewonnen werden (z.B. Flugasche), würde sich jedoch positiv auf den spezifischen Energiebedarf auswirken. Die Beantwortung der Frage, in

welchem Bereich der Gesamtkorngrößenverteilung die verschiedenen Stoffe besonders wirksam eingesetzt werden können, ist eine Voraussetzung dafür, in Zementen Klinker in hohem Maße substituieren zu können.

### 3.2 Granulometrie

Die Korngrößenverteilung eines dispersen Systems hat einen wesentlichen Einfluss auf nahezu alle seine funktionellen Eigenschaften. Dabei kann es sich um Verarbeitungseigenschaften, wie zum Beispiel Rieselfähigkeit, erreichbare Raumausfüllung und Schüttdichte handeln, oder auch um die chemische Reaktivität beispielsweise von Zement, die Sinterbarkeit von Keramiken und das Schwinden während dieses Sintervorgangs. Diese Reihe ließe sich beliebig fortsetzen. Die Definition und die Bestimmung der Korngrößenverteilung sind also maßgeblich zur Charakterisierung disperser Systeme.

#### Definition

Die Korngrößenverteilung lässt sich als Menge aller Anteile definieren, die zu einer bestimmten Korngröße oder einem Korngrößenbereich gehören. Die Anteile können entweder als Partikelanzahl, Masse- oder Volumeneinheit angegeben werden. Entsprechend spricht man von Anzahl-, Massen- oder Volumenverteilung. Trägt man den zu einer Korngröße oder -klasse gehörenden Anteil über dieser Größe auf, erhält man eine differenzielle Verteilung. Integriert man diese Verteilung, ergibt sich eine kumulierte oder Summenverteilung:

$$D(x_i) = \frac{1}{N_{\max}} \sum n_i \quad [\text{ALE 04}] \quad (3.1)$$

Handelt es sich um eine stetige Verteilung, die in dieser Arbeit als eine Verteilung ohne Ausfallkörnungen definiert wird, lässt sich die kumulierte Verteilung in einem doppeltlogarithmischen Netz linearisieren. Es existieren hierzu verschiedene mathematische Modelle, wobei sich im Bereich der ermahlenen Bindemittel die Funktion von Rosin, Rammler, Sperling und Bennett durchgesetzt hat, die auch Eingang in die europäische Normung gefunden hat [NORM 76]:

$$D = 1 - \exp \left( - \left( \frac{d}{d'} \right)^n \right) \quad (3.2)$$

mit:

D: Durchgangssumme

D: Korngröße



$d'$ : Lageparameter

$n$ : Steigungsmaß

Vorteilhaft an einer solchen Linearisierung ist die Beschreibbarkeit der kompletten Funktion mittels zweier Parameter. Diese sind das Steigungsmaß  $n$  und der Lageparameter  $d'$ . Das Steigungsmaß gibt eine Aussage über die Breite der Korngrößenverteilung; je höher  $n$  ist, desto enger ist die Verteilung. Der Lageparameter ist definiert als die Korngröße, unterhalb der 63,2% aller Partikel dieser Verteilung liegen. Dieser Wert ergibt sich aus der RRSB-Funktion:

$$D(d') = 1 - \exp(-1) = 63,2\% \quad (3.3)$$

### Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung eines dispersen Partikelsystems wird heutzutage im Wesentlichen über die Fraunhofersche Beugung eines Laserstrahls bestimmt (Lasergranulometrie). Je größer ein Partikel ist, desto geringer ist der Beugungswinkel des Laserlichts. Trifft also ein Laserstrahl auf ein dispergiertes Gemisch unterschiedlich großer Partikel, entsteht ein Beugungsbild unterschiedlicher konzentrischer Ringe. Die Ringdurchmesser lassen Rückschlüsse auf die Größe der betrachteten Partikel zu, die Intensität der Ringe auf die jeweils zu dieser Korngröße gehörige Menge der Partikel. Problematisch hierbei sind zum einen die Kornform, da nicht runde Teilchen keine radialsymmetrischen Beugungsbilder erzeugen und zum anderen die Partikelagglomeration. Agglomerate werden immer als ein zusammengehöriges Teilchen erfasst. Daher ist bei Anwendung dieser Messmethode auf eine gute Dispergierung, beispielsweise mittels Ultraschall, zu achten.

Partikel, die größer als ungefähr 2mm sind, lassen sich über ein Laserbeugungsverfahren nicht analysieren. Diese kann man beispielsweise mit einem CCD-Kamerasystem [STA 06] oder mittels einer Siebanalyse [NORM 97] auswerten.

Im Bereich der Bindemittel wird darüber hinaus auch immer noch das Verfahren nach Blaine [NORM 95] verwendet. Hierbei wird aus der Zeit, die ein Luftstrom benötigt, um durch eine Partikelschüttung zu strömen, auf die spezifische Oberfläche des Partikelsystems geschlossen. Diese gilt dann wiederum als Maß für die Mahlfineinheit bzw. die Korngrößenverteilung. Abbildung 3.5 und Tabelle 3.1 zeigen einige Korngrößenverteilungen (vgl. Kapitel 5.1.1 und 5.4) und die zugehörigen Blaine-Werte.

### 3 Stand der Kenntnis

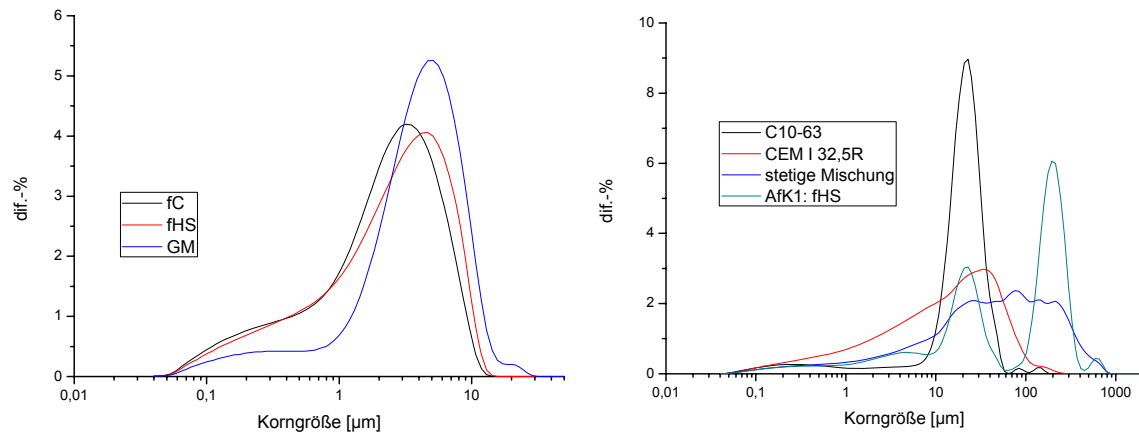


Abbildung 3.5: Korngrößenverteilungen einiger Feinststoffe (a) und Bindemittelsysteme (b)

Tabelle 3.1: Blaine-Werte der Korngrößenverteilungen aus Abbildung 3.5

Probe	Blaine-Wert [cm <sup>2</sup> /g]
Feinstzement fC	11500
Feinsthüttensand fHS	8670
Glasmehl	zu hoch, außerhalb des Messbereichs
CEM I 32,5 R	3000
C10-63	1300
stetige Mischung	1700
AfK: fHS	1500

Die spezifischen Oberflächen nach Blaine weisen im dargestellten Beispiel ähnlicher Korngrößenverteilungen (Abbildung 3.5a) deutlich unterschiedliche Werte auf (8670 cm<sup>2</sup>/g für die Probe fHS bzw. 11500 cm<sup>2</sup>/g für fC). Die Oberfläche der Glasmehlprobe GM, deren Korngrößenverteilung weniger Feinanteil unter 1 μm enthält, ist nach Blaine nicht bestimmbar, obwohl die spezifische Oberfläche kleiner sein müsste als bei fHS und fC.

In Abbildung 3.5b sind neben einem CEM I 32,5 R zwei weitere stetige und eine unstetige Korngrößenverteilung (C10-63, stetige Mischung und AfK: fHS) dargestellt, die sich eindeutig unterscheiden. Die Blaine-Werte befinden sich jedoch in der gleichen Größenordnung (1300 cm<sup>2</sup>/g bis 1700 cm<sup>2</sup>/g). Die dargestellten Beispiele zeigen, dass spezifische Oberflächen nach Blaine zur Charakterisierung von Korngrößenverteilungen ungeeignet sind.

### 3.3 Zusammenhang Korngrößenverteilung und Raumausfüllung

Die Raumausfüllung einer Probe ist als Feststoffvolumen  $V_P$  bezogen auf das Gesamtvolumen  $V_{ges}$  definiert:

$$RA = \frac{V_P}{V_{ges}} \times 100\% \quad (3.4)$$

Sie lässt sich wie folgt berechnen:

$$V_P = \frac{m_P}{\rho_P} \quad (3.5)$$

$$V_{ges} = \frac{m_P}{\rho_{kS}} \quad (3.6)$$

$$RA = \frac{\rho_{kS}}{\rho_P} \times 100\% \quad (3.7)$$

mit:

RA: Raumausfüllung [%]

$m_P$ : Masse der Probe

$V_P$ : Reinvolumen der Probe

$V_{ges}$ : Volumen des gesamten Raums

$\rho_P$ : Reindichte der Probe

$\rho_{kS}$ : Dichte der komprimierten Schüttung

Zwischen der Korngrößenverteilung und der Raumausfüllung eines Partikelsystems besteht ein direkter Zusammenhang [FUL 07], [AND 30]. Betrachtet man Partikel zunächst als Kugeln, so lässt sich eine optimale Korngrößenverteilung für die dichtest mögliche Packung einfach berechnen. Eine maximale Raumausfüllung wird dann erreicht, wenn die Zwickel zwischen den Partikeln von einer jeweils exakt passenden Kugel ausgefüllt werden (Abbildung 3.6).

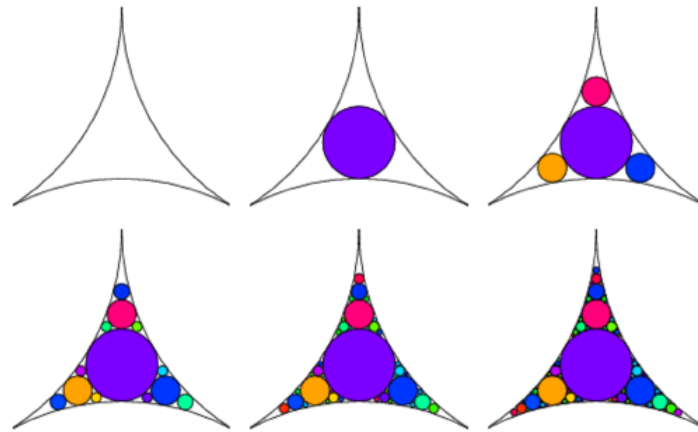


Abbildung 3.6: Darstellung optimaler Packungsdichte [WEI]

Diese Korngrößenverteilung verläuft nach der als Fullerkurve bekannten Funktion:

$$D = \left( \frac{d}{d_{\max}} \right)^n \times 100\% \quad (3.8)$$

Der Exponent  $n$  beträgt für ideale Kugeln 0,5. Für Materialien, die von der Kugelform abweichen, das heißt splittiger werden, sinkt dieser Exponent. Es ist aber zu beachten, dass in der Praxis nicht nur die Kornform, sondern auch die Bewegungsfreiheit der Teilchen, interpartikuläre Haftkräfte, unterschiedliche Agglomerationsneigungen oder die Bildung von Wasserhüllen die theoretisch erreichbare Raumausfüllung deutlich senken. Die wirksamen Haftkräfte wurden zum Beispiel von Borho [BOR 91] beschrieben (Abbildung 3.7).

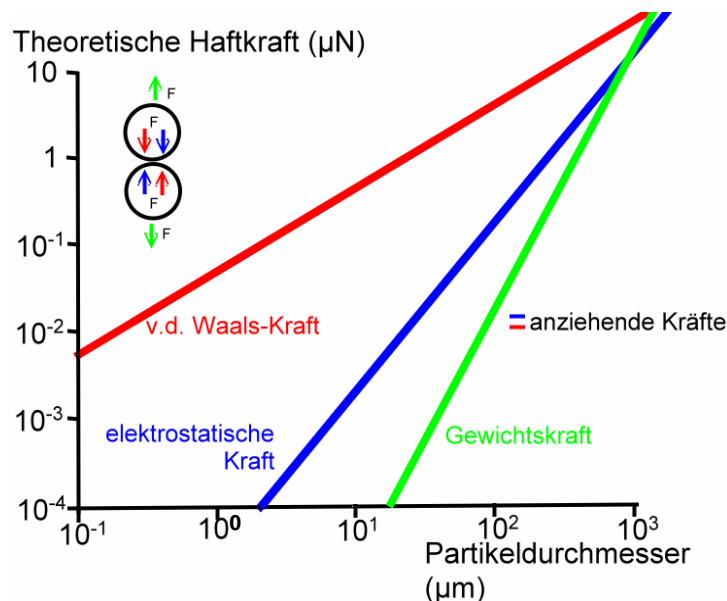


Abbildung 3.7: Interpartikuläre Kräfte

Die Gewichtskraft der einzelnen Partikel wirkt einer Agglomeration entgegen. Je kleiner die Partikel werden, desto stärker kommen elektrostatische und van-der-Waals-Kräfte zum Tragen, die eine Agglomeration verursachen können. Van-der-Waals-Kräfte entstehen durch induzierte Dipole, also durch temporäre Ladungsverschiebungen. Die Van-der-Waals-Anziehung folgt der Funktion [MÜL 96]:

$$V_A = -A \times \frac{a}{12H} \quad (3.9)$$

mit:

$V_A$ : Van-der-Waals-Anziehung

$A$ : Hamakerkonstante

$a$ : Partikelradius

$H$ : Partikelabstand

Elektrostatische Kräfte können entweder anziehend oder abstoßend sein. Bei Partikeln mit gleicher Oberflächenladung wirken sie abstoßend. Die elektrostatische Abstoßung kann wie folgt berechnet werden [MÜL 96]:

$$V_R = \frac{16 \times a \times \varepsilon \times k^2 \times T^2}{2 \times v^2 \times e_0^2} \times \gamma^2 \times e^{-kH} \quad (3.10)$$

mit:

$V_R$ : elektrostatische Abstoßung

$A$ : Teilchenradius

$V$ : Ionenwertigkeit

$\varepsilon$ : Dielektrizitätskonstante

$k$ : Boltzmannkonstante

$T$ : Temperatur

$E$ : Elementarladung

$\gamma$ :  $(e^{v e_0 \psi_0 / 2} - 1)(e^{v e_0 \psi_0 / 2} + 1)$ , mit  $v e_0 \psi_0 / 2$  = elektrische Arbeit

$\kappa$ : Debye-Hückel-Parameter

$H$ : Teilchenabstand

Als Resultierende aus Van-der-Waals-Anziehung und elektrostatischer Abstoßung ergibt sich Abbildung 3.8:

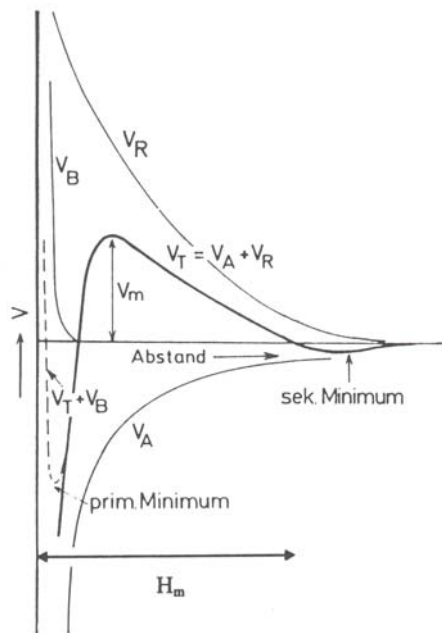


Abbildung 3.8: Summe der Kräfte [MÜL 96]

Bei geringen Partikelabständen wirkt die Van-der-Waals-Anziehung  $V_A$  stärker als die elektrostatische Abstoßung  $V_R$ . Ist die Energiebarriere  $V_m$  überwunden, kommt es zur Agglomeration [MÜL 96]. Da die Van-der-Waals-Kräfte mit sinkender Partikelgröße zunehmen (Abbildung 3.7), kann  $V_m$  entsprechend einfacher überwunden werden. Je kleiner die Partikel sind, desto stärker ist bei gleicher Oberflächenladung ihre Agglomerationsneigung. Allerdings können auch sehr große Partikel, die untereinander nicht agglomerieren würden, zu einem Agglomerat gehören, indem sich kleine Partikel auf deren Oberflächen festsetzen.

Die Berücksichtigung solcher die Raumauffüllung senkender Faktoren bietet jedoch die Möglichkeit, mit einer von der Fullerkurve abweichenden Korngrößenverteilung eine höhere Raumauffüllung zu erreichen. Betrachtet man zunächst nur die Bewegungsfreiheit unregelmäßig geformter Teilchen in einer zufälligen Schüttung, so kann man sich einfach vorstellen, dass Partikel, die zunächst nicht an einer idealen Position liegen, von anderen Teilchen am Erreichen dieser Position gehindert werden können (Abbildung 3.9):



Abbildung 3.9: Teilchenbehinderung bei splittrigen Partikeln

Dieses Problem ist bei stetigen Korngrößenverteilungen, wie sie zum Beispiel von der Fullerfunktion vorgegeben werden, besonders ausgeprägt. Bei unstetigen Verteilungen, das heißt solchen mit Ausfallkörnungen, ist die Bewegungsfreiheit splittriger Partikel höher, da sie einfacher durch die vorhandenen offenen Wege gleiten können [HOR 09] (Abbildung 3.10). Ausfallkörnungen können bei realen Materialien also theoretisch dichtere Packungen erreichen.



Abbildung 3.10: Freie Wege bei Ausfallkörnungen

Schwanda [SWA 56], [SWA 66] hat hierzu Versuche durchgeführt und ein entsprechendes Rechenmodell aufgestellt. Es werden Korngrößenverteilungen in möglichst enge Fraktionen unterteilt und diese dann miteinander kombiniert. Der Hohlraumgehalt des Gemisches wird wie folgt berechnet:

$$h = k - \sum a_{s,i} \times S_i \quad (3.11)$$

h: Gesamthohlraum im kompaktierten Zustand

k: Hohlraum der Grundkörnung

a: Teilchenbehinderungsfaktor (berechnet aus Materialkonstanten, die der Kornform und Oberflächenbeschaffenheit Rechnung tragen)

S: Mengenanteil

Die Optimierung erfolgt durch die Variation des Grundkornes. Hat man die Verteilung gefunden, bei der die Wahl des Grundkornes keine Auswirkung auf den Gesamthohlraum hat, liegt eine Verteilung mit optimaler Raumausfüllung vor. Schwanda hat dies an jeweils neun Klassen eines gebrochenen Basalts und eines eher runden Rheinkieses durchgeführt. Bei beiden Materialien zeigten seine Berechnungen, die er experimentell bestätigen konnte, dass eine Korngrößenverteilung mit mehreren Ausfallkörnungen die dichteste Packung ergibt.

Dieses Rechenmodell ist geeignet, um die maximale Packungsdichte grobkörniger Materialien zu berechnen. Im Bereich feiner Stoffe, wie beispielsweise der Bindemittel, spielen aber neben der Kornform auch interpartikuläre Wechselwirkungen eine Rolle, die im Faktor a nur schwierig zu berücksichtigen sind. [SWA 66]

Geisenhanslücke [SMI 05] hat das Rechenverfahren von Schwanda in ein Computerprogramm umgesetzt und auch Bindemittelanteile in der Korngrößenverteilung mit betrachtet. Ziel dieser Arbeit war es, eine optimale Korngrößenverteilung für Ultrahochleistungs- und selbstverdichtende Betone zu finden. Auch er hat optimale Verteilungen mit Ausfallkörnungen gefunden, die sich aus Sand, Zement und Mikrosilika- oder Kalksteinmehlfüllern zusammensetzen.

Reschke [RES 00] zeigt in seiner Dissertation unter anderem, dass die anfängliche Raumausfüllung bei stetigen Korngrößenverteilungen um so besser wird, je größer der RRSB – Exponent n ist, d.h. je breiter die Verteilung ist. Bei Korngrößenverteilungen, die aus mehreren Komponenten bestehen, wird die Raumausfüllung höher, wenn die Lageparameter d' möglichst weit auseinander liegen.

Die Auswirkung der Kornform auf die Raumausfüllung von stetigen Gesteinskörnungen haben in letzter Zeit sowohl Stark & Müller [STA 06] als auch Graubner et al. [GRA 06] mit Hilfe von CCD – Kamerasystemen untersucht. Hierbei wurden Gesteinskörnungen



unterschiedlicher Kornform in einem konstanten Strom an einer Kamera vorbeigeführt und von hinten beleuchtet. Die aufgenommenen Schattenbilder wurden durch einen Sphärizitätsindex charakterisiert:

$$SPHT = \frac{U_P}{2 \times \sqrt{\pi \times A_P}} \quad (3.12)$$

mit

$U_P$ : Projektionsumfang

$A_P$ : Projektionsfläche

Stark & Müller kommen zu dem Ergebnis, dass bei eher runder Kornform enge Korngrößenverteilungen (also kleinem SPHT und hohem Fullerexponent  $n$ ) zu einer hohen Raumausfüllung führen. Bei splittrigen Materialien sei eine breite Korngrößenverteilung zielführend. Graubner et al. haben die vom Kamerasystem erfasste Oberflächenrauigkeit, die in den Sphärizitätsindex eingeht, mitberücksichtigt. Unter der Annahme, dass die Oberflächenrauigkeit auf diesen Index einen stärkeren Einfluss hat als auf die Raumausfüllung, konnte eine wirksame Sphärizität  $SPHT^*$  errechnet werden. Zwischen  $SPHT^*$  und der Raumausfüllung von Gesteinskörnungen konnte ein linearer Zusammenhang gefunden werden.

Horn [HOR 09] hat die unterschiedliche Auswirkung der Sphärizität auf die Raumausfüllung stetiger und unstetiger Korngrößenverteilungen untersucht. Natürliches Rundkorn, Splitt und Sicherheitsglasscherben wurden fraktioniert, hinsichtlich Korngrößenverteilung und Kornform charakterisiert und Verteilungen mit und ohne Ausfallkörnungen aus diesen Materialien erstellt. Bei stetigen Verteilungen haben sich runde Partikel erwartungsgemäß (Abbildung 3.9) als geeigneter erwiesen. Bei der Verwendung von Ausfallkörnungen ergab sich, dass die Sphärizität der Partikel keine oder nur noch eine geringe Auswirkung auf die Raumausfüllung hat.

#### **3.4 Experimentelle Bestimmung der Raumausfüllung**

Zur experimentellen Bestimmung der Raumausfüllung existieren diverse Verfahren. Diese lassen sich zunächst in nasse und trockene Methoden unterteilen. Bei den nassen Verfahren sollen hier exemplarisch die von Puntke [PUN 02] und Wong & Kwan [WON 08a], [WON 08b] erwähnt werden. Beide Verfahren gehen von der Annahme aus, dass eine Flüssigkeit die Hohlräume einer Partikelschüttung komplett ausfüllen kann. Aus der Zunahme des Gewichtes kann das Volumen der zugegebenen Flüssigkeit einfach errechnet werden. Dieses Volumen entspricht nach obiger Annahme dann dem Porenvolumen. Puntke verwendet hierzu Wasser, Wong & Kwan verwenden zusätzlich noch Fließmittel. Während die zur Füllung des Hohlraums zuzugebende Flüssigkeitsmenge bei Puntke rein visuell beurteilt wird, führten Wong & Kwan eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Wassermengen durch, um den Sättigungspunkt mathematisch beschreiben zu können. Der genaue Ablauf des Puntkeverfahrens wird in Kapitel 4.6 beschrieben.

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Wassermenge, die zur Sättigung eines Partikelgemisches notwendig ist, wurde von Marquardt [MAR 03] entwickelt. Hier wird die Partikelmischung konstant mit einem Rührer durchmischt und die Rührerleistung aufgezeichnet. Bei Zugabe einer Flüssigkeit steigt die Rührerleistung zunächst an, was auf ein Verkleben der feinteiligen Stoffe zurückzuführen ist. Am Sättigungspunkt durchläuft die Leistungskurve ein Maximum. Hier sind alle Hohlräume mit Wasser gefüllt. Weitere Flüssigkeitszugabe kann nur noch den Abstand der Partikel von einander und damit auch die Fließfähigkeit erhöhen. Folglich sinkt die Rührerleistung wieder. Ein solches maschinelles Verfahren ist geeignet, reproduzierbare Ergebnisse zu erzeugen. Dass der Wasseranspruch direkt mit der Raumausfüllung in Verbindung steht, wird in Kapitel 3.5 gezeigt.

Nasse Verfahren weisen allerdings einige Nachteile gegenüber trockenen Methoden auf. So bilden beispielsweise verschiedene Materialien auch unterschiedlich große Wasserhüllen aus, was mit den unterschiedlichen Ionenladungen an der Partikeloberfläche zu erklären ist [MÜL 96]. Diese Wasserhüllen haben entsprechend einen unterschiedlichen Einfluss auf die benötigte Gesamtwassermenge. Auch die von Wong & Kwan verwendeten Fließmittel können sich auf unterschiedliche Stoffe, wie zum Beispiel Zement, Hüttensand, Mikrosilika oder verschiedene Gesteinskörnungen, völlig unterschiedlich auswirken. Ein weiteres Problem bei der Bestimmung der Raumausfüllung nichtinerter Stoffe, wie sie beispielsweise Bindemittelsysteme darstellen, ist die Reaktion mit Wasser. Bei sehr kurzer Messdauer kann diese vernachlässigt werden. Dauert das Verfahren allerdings einige Minuten, können bereits erste Hydratationsprodukte entstehen [LOC 00], die so die benötigte Wassermenge erhöhen.

Ebenfalls problematisch ist der Materialverlust. Arbeitet man mit nassen Methoden, steht die verwendete Probe für weitere Untersuchungen nicht mehr zur Verfügung. Da einige Materialien der vorliegenden Arbeit mit einem Querstrom-Schneiden-Sichter in nur geringen Mengen produziert werden konnten, erweisen sich die beschriebenen Verfahren auch aus diesem Grund als ungeeignet.

Zusätzlich zu den nassen Verfahren existieren auch trockene Methoden zur Bestimmung der Raumausfüllung. Eine einfache Möglichkeit ist es, ein Gefäß bekannten Volumens zu füllen und das Material entweder durch Stampfen oder Rütteln [GRA 06] zu verdichten. Aus der Reindichte und der Stampf- oder Rütteldichte kann dann die Raumausfüllung berechnet werden (Gleichung 3.7). Dieses Verfahren weist zwei Nachteile auf. Zum Einen ist die Durchmischung der Partikel während einer solchen statischen Verdichtung schwierig. Daraus folgt, dass Partikel, die zunächst nicht auf für die Raumausfüllung idealen Plätzen liegen, nur schwer bessere Positionen erreichen können.

Zum Zweiten kann auch das Ablesen der erreichten Füllhöhe fehleranfällig sein. Ein Verfahren, dass die oben genannten Nachteile ausschließt bzw. minimiert, wurde in [PAL 09] vorgestellt und ist Teil der vorliegenden Dissertation. Es wird in Kapitel 4.5 ausführlich beschrieben.

### **3.5 Simulative Bestimmung der Raumausfüllung**

Programme zur Simulation der Raumausfüllung lassen sich vereinfacht in zwei Gruppen einteilen. Zum Einen handelt es sich um Random-Sequential-Addition-Simulationen (RSA) zum Anderen um Collective-Rearrangement-Simulationen (CR). Beiden Typen ist gemein, dass sie auf Grund der einfacheren Kollisionserkennung bevorzugt mit Kugeln arbeiten.

Bei RSA-Simulationen werden die Partikel nacheinander dem virtuellen Raum hinzugefügt. Die Partikel können hierzu beispielsweise fallen gelassen werden und auf schon vorhandenen Partikeln abrollen, bis sie eine stabile Position erreicht haben. Eine andere Möglichkeit ist, ein Teilchen in der Mitte des Raumes festzusetzen und die übrigen Teilchen von allen Richtungen auf die Mitte zu schießen. Berührt ein neues Partikel das so entstehende Konglomerat, kann es entweder seine Position behalten oder ebenfalls in eine stabile Lage abrollen. Beispiele für Programme, die auf einem RSA-Algorithmus beruhen, finden sich in [BEN 72], [JIA 01]. Problematisch bei diesem Simulationstyp ist die Entstehung überdurchschnittlich großer Porenräume. Wird ein Hohlraum von mehreren Teilchen

gebildet, was durch eine Teilchenbrücke leicht passieren kann, so kann der entstandene Hohlraum nicht mehr gefüllt werden (Abbildung 3.11).

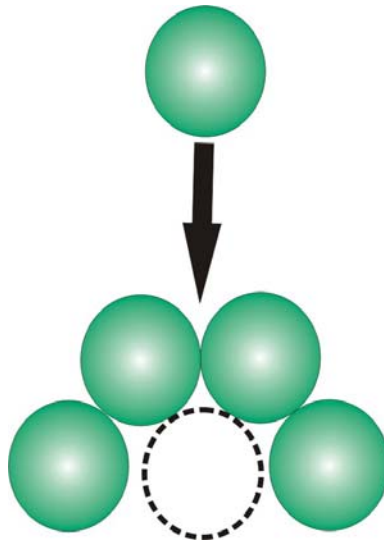


Abbildung 3.11: Brückenbildung bei RSA-Simulationen

Dieses Problem tritt in Simulationen des CR-Typs nicht auf. CR-Simulationen beruhen auf der gleichzeitigen Platzierung aller Teilchen, die im Anschluss neu angeordnet werden. Eine Möglichkeit hierfür ist die Platzierung von Punkten im Raum, die dann entsprechend der Korngrößenverteilung aufgeblasen werden [LUB 90]. Berührt eine Kugel eine andere, so werden beide verschoben. Ein weiterer CR-Typ [TOR 79], [TOR 85] platziert alle Partikel überlappend und entfernt im Anschluss die Überlappungen. Zu diesem Typ gehört auch das Programm von Raschdorf [RAS 05], [RAS 06], das in Kapitel 4.12 näher erläutert wird. Nach der Platzierung aller Partikel kann die Summe aller Kugelvolumina ins Verhältnis zum Hohlraum bzw. zum Containervolumen gesetzt und so die entstandene Raumaufüllung errechnet werden.

### 3.6 Zusammenhang zwischen Raumaufüllung und Wasseranspruch

Speziell bei Bindemitteln ist jedoch neben der Raumaufüllung insbesondere der sich daraus ergebende Wasseranspruch WA von Interesse. Der Wasseranspruch wird in dieser Arbeit über die Raumaufüllung definiert. Er beschreibt die Wassermenge pro Feststoffanteil, die notwendig ist, um die Poren des Partikelgemisches auszufüllen (3.13). Zwischen dem

volumenbezogenen Wasseranspruch und der Raumausfüllung gibt es einen theoretischen Zusammenhang, der unter der Annahme gilt, dass das als Messflüssigkeit verwendete Wasser die bei der Messung des Reinvolumens  $V_P$  erfasste offene Porosität komplett ausfüllen kann und nicht in nennenswerter Menge chemisch gebunden wird:

$$WA = \frac{V_W}{V_P} \quad (3.13)$$

$$RA = \frac{V_P}{V_{ges}} \times 100\% = \frac{V_P}{V_W + V_P} \times 100\% \quad (3.14)$$

Durch einfaches Umformen der beiden Gleichungen ergibt sich für den volumenbezogenen Wasseranspruch:

$$WA = \frac{100\%}{RA} - 1 \quad (3.15)$$

mit:

RA: Raumausfüllung [%]

WA: volumenbezogener Wasseranspruch

$V_P$ : Reinvolumen der Probe

$V_W$ : Volumen des Wassers / der offenen Poren

$V_{ges}$ : Summe aus Proben- und Porenvolumen

Der Wasseranspruch eines Mörtelsystems hat neben dem Hydratationsgrad einen wesentlichen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung [LOC 00]. Folglich kann eine Verbesserung der Raumausfüllung entweder zu einer besseren Verarbeitbarkeit des Systems führen, indem mit gleicher Gesamtwassermenge eine bessere Fließfähigkeit erreicht wird, oder es kann durch eine Verminderung der für die gleiche Fließfähigkeit benötigten Wassermenge die Festigkeitsentwicklung positiv beeinflusst werden. Letzteres wirkt sich auch positiv auf die Porosität aus (Kapitel 3.8). Die direkte Auswirkung des Bindemittel-Wasser-Verhältnisses wird im Zusammenhang mit dem Hydratationsgrad in Kapitel 3.8 beschrieben.

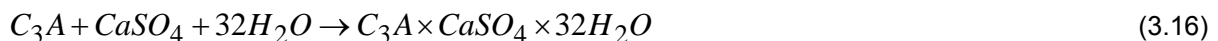
### 3.7 Hydratation

Der Kenntnisstand zum Ablauf der Hydratation ist im Wesentlichen [LOC 00], [VDZ 02] entnommen.

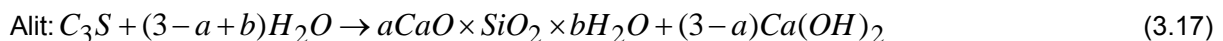
#### 3.7.1 Hydratation von Portlandzement

Für die chemische Reaktion des Portlandzements mit dem Anmachwasser und somit für die Festigkeitsentwicklung sind im Wesentlichen die Phasen  $C_3S$  (Alit),  $C_2S$  (Belit),  $C_3A$  (Calciumaluminat),  $C_4A,F$  (Calciumaluminatferrit) sowie das dem Zement zugemahlene Sulfat verantwortlich. Der Ablauf der Hydratation lässt sich in vier Abschnitte gliedern: die Präinduktionsperiode, die Induktions- oder Ruheperiode, die Beschleunigungsperiode und die Periode der Gefügeverfestigung.

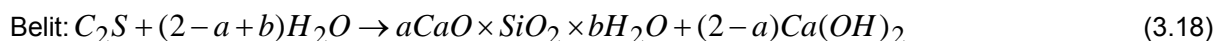
Die Präinduktionsperiode setzt direkt nach dem Anmachen mit Wasser ein und dauert nur einige Minuten. In dieser Phase der Hydratation reagieren vor allem  $C_3A$  aber auch  $C_4AF$  mit dem Sulfat zu Ettringit oder ettringitähnlichen Phasen, die zusammengefasst als Aft-Phasen bezeichnet werden:



Diese bilden einen dichten Saum um die Klinkerpartikel und verhindern so den Zutritt von Wasser. Dadurch wird die weitere Reaktion stark behindert und die Ruheperiode, die etwa zwei Stunden dauert, setzt ein. Während dieser Zeit finden kaum Reaktionen statt. Das Ende der Ruheperiode ist durch den Abbau der Schutzschicht um die Klinkerpartikel gekennzeichnet. Dieser Abbau findet entweder durch chemische Reaktionen oder durch osmotisches Aufbrechen der Schicht statt [LOC 00]. In der anschließenden Beschleunigungsperiode kann wieder Wasser zu den Klinkerpartikeln durchdringen. Es setzt eine intensive Bildung von Calciumsilikathydrat-Phasen (CSH-Phasen) ein.



und



Diese wachsen zunächst langfaserig in den vorhandenen Porenraum hinein. Gleichzeitig steigt durch die Bildung von  $Ca(OH)_2$  und Alkalihydroxiden der pH-Wert in der Porenlösung auf Werte über 13 [STA 01]. Der Porenraum des entstehenden Zementsteingefüges wird

immer kleiner; entsprechend werden auch die CSH-Phasen kürzer. Während dieser Periode findet auch die Umwandlung der AFt-Phasen in AFm-Phasen (Monophasen) statt.

Die Beschleunigungsperiode geht fließend in die Periode der Gefügeverfestigung über. Hier finden die beschriebenen Reaktionen immer langsamer statt und es kommt zu einer stetigen Verfestigung des Gefüges und zu einer Minimierung des Porenraums.

Die Korngrößenverteilung der Klinkerpartikel hat einen entscheidenden Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung. Je feiner die einzelnen Partikel aufgemahlen sind, desto größer ist ihre spezifische Oberfläche und damit auch ihre Reaktivität. Um zu untersuchen, welche Klinkerfraktionen für welchen Zeitraum der Festigkeitsentwicklung zuständig sind, wurden in verschiedenen Arbeiten entsprechende Fraktionen durch inertes Material ersetzt und die Auswirkung auf die Abnahme der Festigkeit beobachtet. Börner [BÖR 56], Bomke [BOM 58] und Beke [BEK 60] ordneten in unabhängigen Versuchen der Fraktion bis etwa  $5\mu\text{m}$  den entscheidenden Einfluss auf die Frühfestigkeit und der Fraktion bis etwa  $35\mu\text{m}$  einen deutlichen Einfluss auf die Spätfestigkeit zu. Größere Klinkerpartikel bringen allein keine wesentliche Festigkeit, können aber in Kombination mit feineren Partikeln durchaus zur Erhöhung der Festigkeit beitragen.

### **3.7.2 Hydratation von Zementen mit Hüttensand**

Hüttensand, also glasig erstarrte Hochofenschlacke, ist in der Lage, mit Wasser zu festigkeitsbildenden CSH-Phasen zu reagieren. Allerdings läuft diese Reaktion sehr langsam ab. Durch Anregung, die entweder sulfatisch oder alkalisch erfolgen kann, lässt sich die Reaktion aber deutlich beschleunigen [LOC 00]. Entsprechend bezeichnet man Hüttensand als latent hydraulisch. Bei Bindemitteln, die sowohl Klinker als auch Hüttensand enthalten, verläuft die Anregung bevorzugt über das bei der Reaktion von Alit und Belit mit Wasser entstehende  $\text{Ca(OH)}_2$  [EHR 08] und die Alkalihydroxide. Prinzipiell bilden sich bei der Hydratation des Hüttensandes die gleichen Phasen, also CSH, Calciumaluminathydrate (CAH), AFm- und AFt-Phasen, wie bei der Hydratation von Portlandzement. Es können sich aber beispielsweise die C/S-Verhältnisse in den CSH-Phasen unterscheiden [LOC 00].

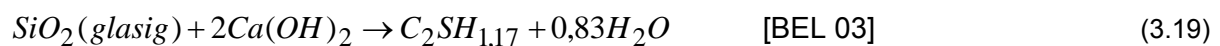
Die Frühfestigkeit von Hüttensand enthaltenden Zementen und Mörteln ist unter ansonsten gleichen Bedingungen jedoch niedriger als die von Portlandzement. Ehrenberg [EHR 01] hat sich diesem Problem gewidmet, indem er Hochofenzement mit gezielten Korngrößen- und Komponenten-verteilungen hergestellt hat. Mit einer Kombination aus hochfeinem

Hüttensand, Klinker im Bereich mittlerer Korngrößen sowie Hüttensandgries konnten verbesserte Frühfestigkeiten erreicht werden.

Mit der Frage, auf welchem Effekt die Minderung der Frühfestigkeit beruht, haben sich Tigges und Wassing [WAS 08], [WAS 08b] beschäftigt. Sie haben herausgefunden, dass dieser Effekt auf Gelbildung zurückzuführen ist: Bei der Reaktion von Hüttensand mit Wasser bzw. der Porenlösung bildet  $\text{SiO}_2$ , das nicht mit Alumina oder Calcium reagiert, ein Kieselgel. Je nach Siliciumüberschuss (im Vergleich zu Alumina und Calcium) entstehen Kieselgelsäume unterschiedlicher Dichte. Diese Säume sind vergleichsweise weich, so dass sie zu einer Verminderung der Frühfestigkeit führen können. Allerdings können diese Gele auch für die bekannte geringe Porosität von Hüttensand enthaltenden Bindemitteln und Mörteln verantwortlich sein: Die CSH-Phasen, die mit  $\text{Ca(OH)}_2$  aus diesem Gel gebildet werden, können den in späteren Perioden der Festigkeitsentwicklung noch vorhandenen Porenraum sehr dicht ausfüllen.

#### **3.7.3 Hydratation von Zementen mit puzzolanischen Komponenten**

Puzzolanische Komponenten, wie beispielsweise Mikrosilika, Steinkohlenflugasche oder Glasmehl, können nicht wie hydraulische oder latent hydraulische Stoffe alleine mit Wasser zu festigkeitsbildenden CSH-Phasen reagieren. Die chemisch relevante Komponente in Puzzolanen ist glasiges  $\text{SiO}_2$ , dass mit dem bei der Umsetzung von Alit und Belit zu CSH-Phasen frei werdenden  $\text{Ca(OH)}_2$  reagiert:



Da für diese Reaktion zunächst Calciumhydroxid zur Verfügung stehen muss, setzt die Bildung puzzolanischer CSH-Phasen erst nach einigen Stunden ein. Auch hier bildet sich zunächst ein Saum („Duplex-Film“ [DIA 86]), der die puzzolanischen Partikel ähnlich einer Ettringithülle vor weiterer Reaktion schützt. Die Bildung für die Festigkeit relevanter Mengen puzzolanischer CSH-Phasen findet erst nach etwa einem Tag statt [HÜT 00].

Hüttl [HÜT 00] konnte zweifelsfrei nachweisen, dass die Umsetzung puzzolanischer Stoffe zu CSH-Phasen stattfindet. Er hat dazu eine künstliche Flugasche mit leicht radioaktivem  $\text{SiO}_2$  erzeugt und zusammen mit Portlandzement und Wasser einen Zementleim hergestellt. Das nur in der Flugasche enthaltene  $\text{SiO}_2$ -Isotop konnte er sowohl in anfänglichen CSH-Säumen um die Flugaschepartikel als auch zu späteren Zeitpunkten in weiter entfernten Bereichen der Zementmatrix wieder finden.



Auch bei genügendem Calciumhydratangebot ist aber die Entwicklung der (Früh-)Festigkeit bei Zementen mit puzzolanischen Komponenten geringer als bei Portlandzementen. Das ist auf die geringere Reaktivität der Zemente und die damit verbundene zunächst geringere Füllung der Porenräume im Verlauf der Hydratation zurückzuführen [RES 00]. Eine höhere Feinheit der Puzzolane kann diesen Effekt jedoch mindern.

Bindemitteln mit puzzolanischen Komponenten hat sich auch Remarque [REM 04] gewidmet. Er hat den Einfluss von Glasmehlen verschiedener Feinheiten auf die Eigenschaften von zementbasierten Mörtelsystemen untersucht und fand, dass eine Substitution von 5-10% des Zementes durch Glasmehl zwar die Frühfestigkeit leicht senkt, sich auf die Spätfestigkeit aber nicht negativ auswirkt. Die mit Flugasche statt Glasmehl hergestellten Referenzproben wiesen ähnliche Eigenschaftsveränderungen auf. Zudem stellte er bei Portlandzement-Glasmehl-Mörteln eine verbesserte Dauerhaftigkeit bezüglich eines sulfatischen Angriffs fest.

### 3.8 Zusammenhang zwischen Wasseranspruch, Hydratationsgrad und Festigkeit

Die Porosität der erhärteten Zementmatrix hängt von vielen Faktoren, insbesondere dem Verhältnis von verwendetem Anmachwasser und Bindemittelanteil (w/z-Wert) im Mörtel ab.

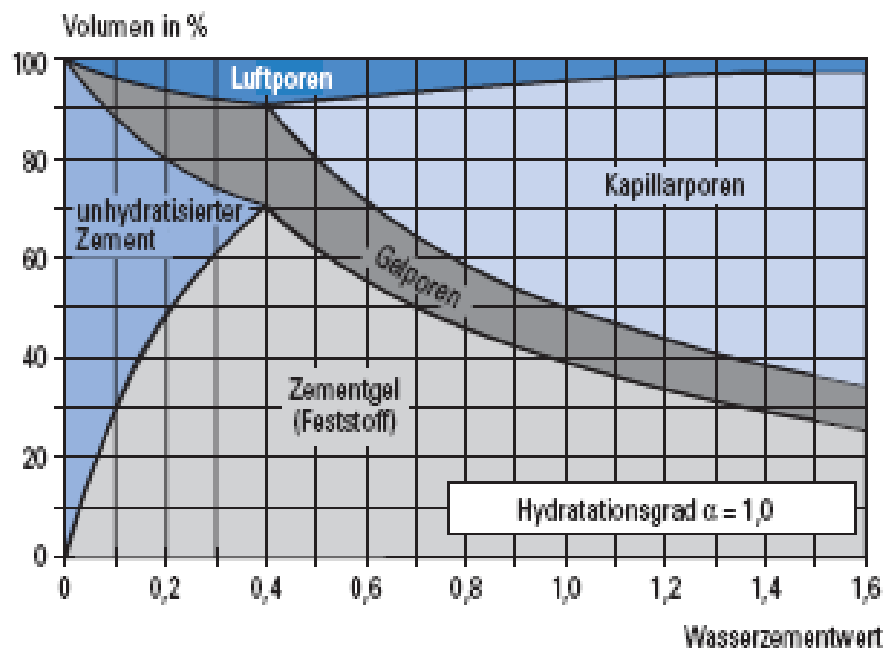


Abbildung 3.12: Abhängigkeit des Porenvolumens vom Wasser/Zement-Wert [VDZ 02]

Je mehr Anmachwasser verwendet wird, desto mehr Porosität entsteht: Wasser, das nicht in Reaktionsprodukte wie CSH-Phasen umgesetzt wird, verbleibt zunächst im Gefüge. Setzer [SET 94] hat die Porengrößen folgendermaßen eingeteilt:

Tabelle 3.2: Definition der Porenarten [SET 94]

Typ	Radius
Grobporen	>1mm
Makrokapillaren	1mm – 30µm
Mesokapillaren	30µm – 1µm
Mikrokapillaren	1µm – 30nm
Mesogelporen	30nm – 1nm
Mikrogelporen	<1nm

Je höher der Anteil an (Kapillar-)Poren im erhärteten Baustoff, desto geringer ist seine Festigkeit. Locher [LOC 76], [LOC 76b] hat zwischen der Druckfestigkeit, dem Hydratationsgrad und dem Wasser/Bindemittel-Wert den in Abbildung 3.13 gezeigten Zusammenhang gefunden.

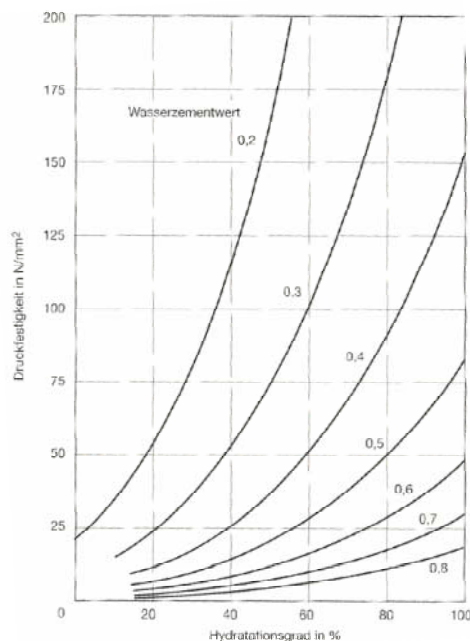


Abbildung 3.13: Abhängigkeit der Druckfestigkeit von w/z-Wert und Hydratationsgrad

Je höher der Hydratationsgrad und je niedriger der w/z-Wert sind, desto höher ist die erreichbare Druckfestigkeit. Mörtel und Betone mit Wasser/Zement-Werten unter etwa 0,4 lassen sich bei der Verwendung üblicher Bindemittel allerdings nur mit Fließmitteln gut verarbeiten. Typische Werte finden sich im Bereich 0,4 bis 0,55. Der Hydratationsgrad lässt sich definieren als chemisch gebundene Wassermenge einer Bindemittelprobe  $w_{geb}$  bezogen auf die Wassermenge  $w_{geb,max}$ , die bei vollständiger Hydratation gebunden wird:

$$HG = \frac{w_{geb}}{w_{geb,max}} \times 100\% \quad (3.20)$$

Nach Powers [POW 60] beträgt der für vollständige Hydratation benötigte Wasser/Bindemittel-Wert  $0,227\text{g}(\text{H}_2\text{O})/\text{g}(\text{Bindemittel})$ . Locher gibt diesen Wert mit 0,21 bis  $0,24\text{g}(\text{H}_2\text{O})/\text{g}(\text{Zement})$  an [LOC 00].

Ein Bindemittel- oder Mörtelsystem erreicht also dann hohe Festigkeiten, wenn es eine hohe Raumausfüllung, die zu einem niedrigen Wasser/Bindemittel-Wert und damit zu einer niedrigen Porosität führt, sowie ein hohes Hydratationspotential besitzt.

### 3.9 Zusammenhang zwischen Porosität und Dauerhaftigkeit

Verschiedene umgebungsbedingte Einwirkungen können sich negativ auf die Festigkeit des Werkstoffes Beton (bzw. Mörtel) auswirken. Widersteht der Beton diesen äußeren Einwirkungen, bezeichnet man ihn als dauerhaft. Die Dauerhaftigkeit ist damit ein wesentliches Güte Merkmal. Beispielhaft sollen drei dieser äußeren Einwirkungen kurz dargestellt werden. Ausführlichere Beschreibungen finden sich in [STA 01], [GRÜ 01], [LOC 00].

#### Angriff durch Carbonatisierung

Unter der Carbonatisierung versteht man die chemische Reaktion von Kohlenstoffdioxid aus der Umgebungsluft mit dem Calciumhydroxid der Porenlösung des Zementsteins. Das entstehende Calciumcarbonat führt zwar nicht direkt zu einem Festigkeitsverlust, senkt aber den pH-Wert der Porenlösung. Im Stahlbeton geht ab einem pH-Wert kleiner 9 der Korrosionsschutz der Bewehrung verloren [STA 01]. Die Bildung von Rost ist mit einer Volumenzunahme verbunden. Diese führt zu einer Schädigung des Betons.

#### Angriff durch Chloride

Chloride können entweder durch Verwendung von Tausalzen oder, bei Bauten am Meer, durch Meerwasser in den Beton eindringen. Chloride sind korrosionsfördernd und führen entsprechend ebenfalls durch eine Schädigung der Bewehrung zu Festigkeitsverlusten.

#### Angriff durch Sulfat

Dringen Sulfate in den Beton ein, können sie mit dem im Zement enthaltenen  $C_3A$  bzw. mit den Hydratationsprodukten des  $C_3A$  zu sekundärem Ettringit reagieren (Gleichung 3.16). Da Ettringitbildung mit einer Volumenzunahme verbunden ist, kommt es zu Treiberscheinungen im erhärteten Zementstein, die mit einem Festigkeitsverlust verbunden sind [STA 01].

Allen beschriebenen Angriffsarten ist gemein, dass die schädigenden Stoffe zunächst in den Baustoff eindringen müssen. Entscheidend ist also die porengrößenabhängige Diffusion [LOC 00]:

$$\frac{ds}{dt} = -D \times f_P \times \frac{dc}{dx} \quad (3.21)$$

mit:

$ds/dt$ : diffundierende Stoffmenge pro Zeit

$D$ : Proportionalitätsfaktor

$f_P$ : Summe der Porenquerschnitte

$dc$ : Konzentrationsdifferenz

$dx$ : Diffusionsweg

Je geringer die Porosität des Baustoffes ist, desto kleiner ist die diffundierende Stoffmenge pro Zeit. Für viele Schadensmechanismen kann also die Porosität als Kennwert für den Widerstand gegen äußere Einflüsse und damit für die Dauerhaftigkeit herangezogen werden.

### **3.10 Zusammenhang zwischen Festigkeit und dynamischem Elastizitätsmodul**

Der Elastizitätsmodul  $E$  kennzeichnet den Verformungswiderstand eines Werkstoffes. Er lässt sich über das Verhältnis von Spannung  $\sigma$  zu Dehnung  $\varepsilon$  definieren.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3.22)$$

Spannung und Dehnung werden üblicherweise mittels Biegezugversuchen bestimmt. Man spricht in diesem Fall vom statischen E-Modul.

Benutzt man zur Bestimmung des E-Moduls eine zerstörungsfreie Prüfung, die auf Schalllaufzeitmessung, Resonanzfrequenzbestimmung oder ähnlichen akustischen Verfahren beruht, spricht man vom dynamischen E-Modul. Ausführlich erläutert werden solche Verfahren zum Beispiel in [ERF 02]. Der dynamische E-Modul ist unter anderem abhängig vom verwendeten Messverfahren und kann damit nicht direkt in den statischen E-Modul umgerechnet werden. Für eine Bestimmung des E-Moduls über die Resonanzfrequenzmethode gilt folgender Zusammenhang:

$$E = 4 \times \rho \times f_R^2 \times l^2 \quad [\text{POH 65}] \quad (3.23)$$

mit:

E: E-Modul [MPa]

$\rho$ : Dichte der Probe [kg/m<sup>3</sup>]

$f_R$ : Resonanzfrequenz [kHz]

l: Länge der Probe [m]

Zur Festigkeit des untersuchten Prüfkörpers gibt es keinen direkten mathematischen Zusammenhang. Da aber wesentliche Werkstoffeigenschaften, wie im Falle von Mörteln zum Beispiel Porosität, w/z-Wert und Hydratationsgrad, sowohl die Festigkeit als auch den dynamischen E-Modul beeinflussen [GRÜ 01], kann man beide Werte korrelieren. Der empirische Zusammenhang zwischen dem dynamischen E-Modul  $E_{\text{dyn}}$  und der Druckfestigkeit  $\sigma$  wird üblicherweise in der Form

$$E_{\text{dyn}} = a \times (b + \sigma)^n \quad (3.24)$$

angegeben [GRÜ 01], wobei es sich bei a, b und n um experimentell zu ermittelnde Parameter handelt. Lässt sich ein solcher mathematischer Zusammenhang finden, der alle untersuchten Proben hinreichend genau beschreibt, bietet die Bestimmung des dynamischen E-Moduls eine Möglichkeit, auf zerstörende Prüfmethoden weitgehend zu verzichten. Damit kann dann dieselbe Probe zu unterschiedlichen Prüfterminen bewertet werden.

## **4 VERWENDETE METHODEN**

### **4.1 Lasergranulometrie**

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung pulverförmiger Stoffe wurde ein Lasergranulometer vom Typ Coulter LS 230 verwendet. Das Gerät hat 116 Kanäle und einen Messbereich zwischen 0,04 und 2000µm. Die Proben können sowohl trocken als auch in Flüssigkeit dispergiert bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden Sande trocken gemessen. Feinteilige Stoffe wurden in Ethanol dispergiert und zur Desagglomeration drei Minuten mit Ultraschall behandelt. Für jede Probe wurden drei Messungen durchgeführt.

### **4.2 Scheibenschwingmühle**

Zur Zerkleinerung von Klinker und granulierter Hochofenschlacke wurde eine Laborscheibenschwingmühle der Firma Siebtechnik verwendet. Die Proben wurden 8 Sekunden lang gemahlen und mittels Normsieben in das jeweilige Fertig- und Rückgut getrennt.

### **4.3 Siebter**

Zur Trennung der Ausgangsstoffe in unterschiedliche Fraktionen wurde ein am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal konstruierter 11-Fractionen-Sichter (Abbildung 4.1) verwendet [GRA 88].

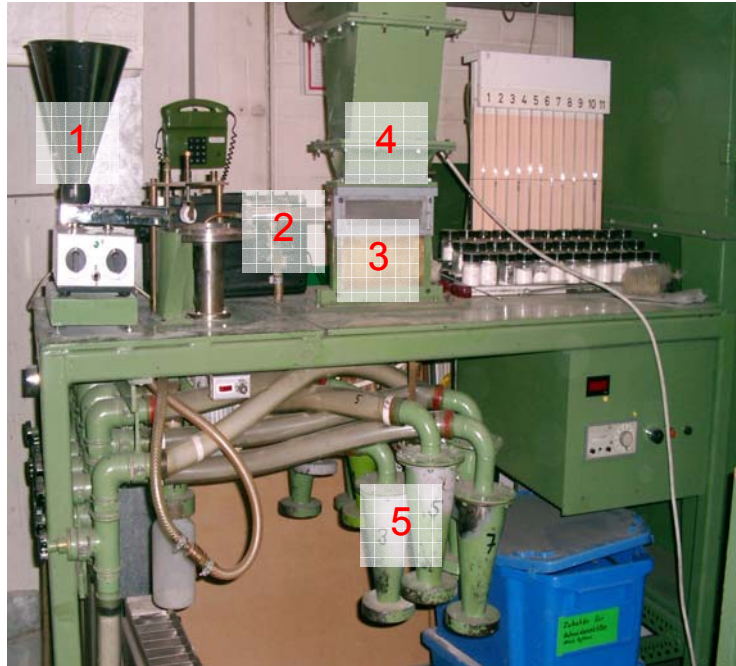


Abbildung 4.1: Querstrom-Schneiden-Sichter

Das Material wird über einen Aufgabetrichter [1] mit Rüttelrinne einem Druckluftinjektor [2] zugeführt. In der Sichtkammer [3] werden die Partikel mittels eines Querluftstroms [4] entsprechend ihrer Gewichtskraft abgelenkt und in 11 Zyklonen [5] abgeschieden. Je geringer die Masse der Teilchen, desto geringer ist der Impuls, den sie durch den Druckluftinjektor erhalten und desto kürzer ist der Weg, den sie in der Sichtkammer zurücklegen. Entsprechend sammeln sich kleine Teilchen in den ersten Zyklonen, große in den weiter hinten angebrachten. Teilchen, die zu groß sind, würden einen Impuls erhalten, der sie gegen die hintere Wand der Sichtkammer fliegen ließe. Dort würden sie abprallen und in einen Zyklon gelangen, der nicht ihrer Korngröße entspricht. Folglich muss das zu sichtende Gut im vorliegenden Fall zunächst auf maximal 300µm abgesiebt werden.

Mit dem Sichter können pro Stunde zwei bis drei Kilogramm Aufgabegut verarbeitet werden.

#### 4.4 Heliumpyknometrie

Die Reindichte  $\rho_R$  der Proben wurde mit einem Heliumpyknometer Pycnomatic ATC von Porotec bestimmt. Um eine innere Porosität auszuschließen, oder zumindest zu minimieren, wird die Probe zunächst aufgemahlen. Eine definierte Menge des Materials wird dann in die Probenkammer gegeben und mit Helium gespült. Anschließend wird in einer Referenzkammer ein Heliumüberdruck erzeugt. Dann wird zwischen Referenz- und

Probenkammer ein Druckausgleich hergestellt. Nimmt man an, dass das in die Probenkammer strömende Gas alle freien Räume inklusive sämtlicher Poren füllt, lässt sich aus der Differenz der Drücke vor und nach dem Druckausgleich über das ideale Gasgesetz das Volumen und damit die Reindichte  $\rho_R$  der Probe berechnen:

$$p \times V = n \times R \times T = \text{konst.}(\text{isotherm}) \quad (4.1)$$

$$V_P = V_K + V_R \times \left(1 - \frac{p_1}{p_2}\right) \quad (4.2)$$

$$\rho_R = \frac{m_P}{V_P} \quad (4.3)$$

mit:

$V_P$ : Probenvolumen

$V_K$ : Volumen der Probenkammer

$V_R$ : Volumen der Referenzkammer

$p_1$ : Druck vor dem Druckausgleich

$p_2$ : Druck nach dem Druckausgleich

$m_P$ : Masse der Probe

Das Heliumpyknometer Pycnomatic ATC führt solange Versuche durch, bis vier aufeinander folgende Messwerte unterhalb einer definierten Standardabweichung liegen, maximal jedoch 20 Versuche pro Probe. Die Dichte wird als Mittelwert mit Standardabweichung ausgegeben.

#### 4.5 Feststoffpyknometrie (Pyknometerverfahren)

Zur Bestimmung der komprimierten Schüttdichte  $\rho_{KS}$  einer Probe wurde ein vom Institut für Nichtmetallische Werkstoffe umgebautes GeoPyc 1360 der Firma Micromeritics verwendet (Abbildung 4.2). Grund für den Umbau war die zu kleine Messzelle des Originalgerätes: Je größer die Partikel im Verhältnis zum Messzylinder werden, desto mehr kommt der Randeffect zum Tragen. Die größte von Micromeritics lieferbare Messzelle besitzt einen Durchmesser von 50,8mm. Um größere Messzellen verwenden zu können, musste ein stärkerer Motor sowie stabilere Lager und Wellen als im Originalgerät zum Einsatz kommen. Auch wurden einige weitere Verbesserungen vorgenommen.



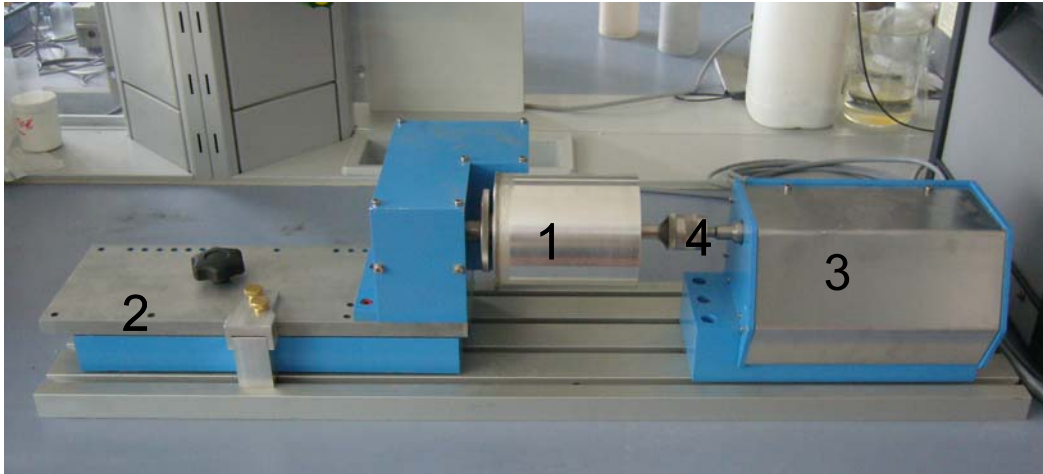


Abbildung 4.2: Feststoffpyknometer

Die Messzelle [1] mit einem Durchmesser von 100mm ist verschiebbar gelagert [2], so dass sie einfacher in die Apparatur eingebaut werden kann. Die Messeinrichtung [3] wurde vom Originalgerät übernommen.

#### Ablauf der Messung

Eingabegrößen sind die Masse der Probe, die aufzubringende Verdichtungskraft und die Anzahl der Messungen pro Probe. Für jede Probe wurden drei Messungen durchgeführt, die aus sieben Einzelmessungen bestanden. Zunächst bestimmt das Feststoffpyknometer die Leerstellung des Wegaufnehmers. Hierzu wird der Kolben [4] soweit in die Kammer hinein gefahren, bis die vorgegebene Verdichtungskraft am Boden der Probenkammer erreicht ist. Nach Zugabe der zuvor homogenisierten Probe wird diese solange verdichtet, bis die eingestellte Kraft erreicht ist. Die schrittweise Rotation des Zylinders bedingt ein Rütteln der Probe während der Messung, so dass Partikel leichter günstige Positionen einnehmen können, als dies bei einer statischen Verdichtung möglich wäre.

Aus der Differenz der zurückgelegten Wege des Kolbens bei der Leermessung und der Probenmessung errechnet sich mit einem Konvertierungsfaktor, der die Geometrie des Zylinders berücksichtigt, das komprimierte Schüttvolumen der Probe. Ausgegeben wird die komprimierte Schüttdichte  $\rho_{KS}$  als Mittelwert mit Standardabweichung.

Die Raumausfüllung der Probe wird definiert als der Quotient aus komprimierter Schüttdichte und Reindichte:

$$RA = 100 \times \frac{\rho_{KS}}{\rho_R} \quad (4.4)$$

#### 4.6 Puntkeverfahren

Mit dem Puntkeverfahren [PUN 02] wird der Wasseranspruch und die Raumausfüllung granularer Feststoffe bestimmt. Hierzu wird eine definierte Menge Feststoff in ein Gefäß mit ebenem Boden gegeben. Eine Flüssigkeit bekannter Dichte wird mittels einer Pipette hinzugegeben und gründlich mit dem zu prüfenden Material vermischt. Die Probe wird händisch geschockt, indem das Gefäß aus ca. 5cm Höhe fallen gelassen wird. Durch visuelle Beurteilung wird festgestellt, ob sich die Probe eingeebnet hat. Hierbei soll die Oberfläche glänzend sein, darf aber keinen Flüssigkeitsfilm aufweisen. Ist zu wenig Flüssigkeit vorhanden, wird solange Flüssigkeit hinzu pipettiert bis der beschriebene Zustand erreicht ist. Sollte zuviel Flüssigkeit vorhanden sein, muss der Versuch verworfen werden.

Der Wasseranspruch der Probe berechnet sich nach:

$$WA_m = \frac{m_{fl}}{m_p} \quad (4.5)$$

Um die Raumausfüllung zu berechnen, geht Puntke davon aus, dass die Flüssigkeit sämtliche Hohlräume zwischen den Partikeln ausfüllt. Somit entspricht das Flüssigkeitsvolumen dem Hohlraumvolumen und die Raumausfüllung ergibt sich zu:

$$RA_{Puntke} = 1 - \left( \frac{\frac{m_{fl}}{\rho_{fl}}}{\frac{m_{fl}}{\rho_{fl}} + \frac{m_p}{\rho_p}} \right) \quad (4.6)$$

mit:

$WA_m$	-	massebezogener Wasseranspruch [g(H <sub>2</sub> O)/g(Feststoff)]
$RA_{Puntke}$	-	Raumausfüllung [%]
$m_{fl}$	-	Masse der eingesetzten Flüssigkeit [g]
$m_p$	-	Masse der Probe [g]
$\rho_{fl}$	-	Dichte der Flüssigkeit [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_p$	-	Dichte der Probe [g/cm <sup>3</sup> ]

#### 4.7 Simultanthermoanalyse (STA)

Der Hydratationsgrad wurde mittels Simultanthermoanalyse (STA 409PC mit QMS 403C der Firma Netzsch) an Bindemittelleimproben bestimmt. Die Proben werden mit dem nach Gleichung (3.15) bestimmten Wasseranspruch hergestellt und bis zum Prüftermin unter Wasser gelagert. Nach Abschluss der geforderten Hydrationszeit werden sie mittels einer Achatreibschale in Aceton aufgemahlen. Diese Suspension wird dann zweimal mit Diethylether gespült, über einer Glasfritte abgesaugt und bis zur STA-Untersuchung getrocknet [VDZ 08]. Hierzu werden die Proben in einem Exsikkator unter Luftabschluss über Phosphorpentoxid bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz gelagert.

Für die Bestimmung des Hydratationsgrades werden 100mg der gemahlten Probe abgewogen und mit 5K/min unter Stickstoff in der STA auf 1250°C aufgeheizt. Gemessen werden der Masseverlust der Probe und die Molmassen der Moleküle des Abgases. Damit können die Massenverluste den zugehörigen Substanzen zugeordnet und die auf Wasser zurückzuführenden Verluste ausgewertet werden. Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft eine solche TG-Kurve.

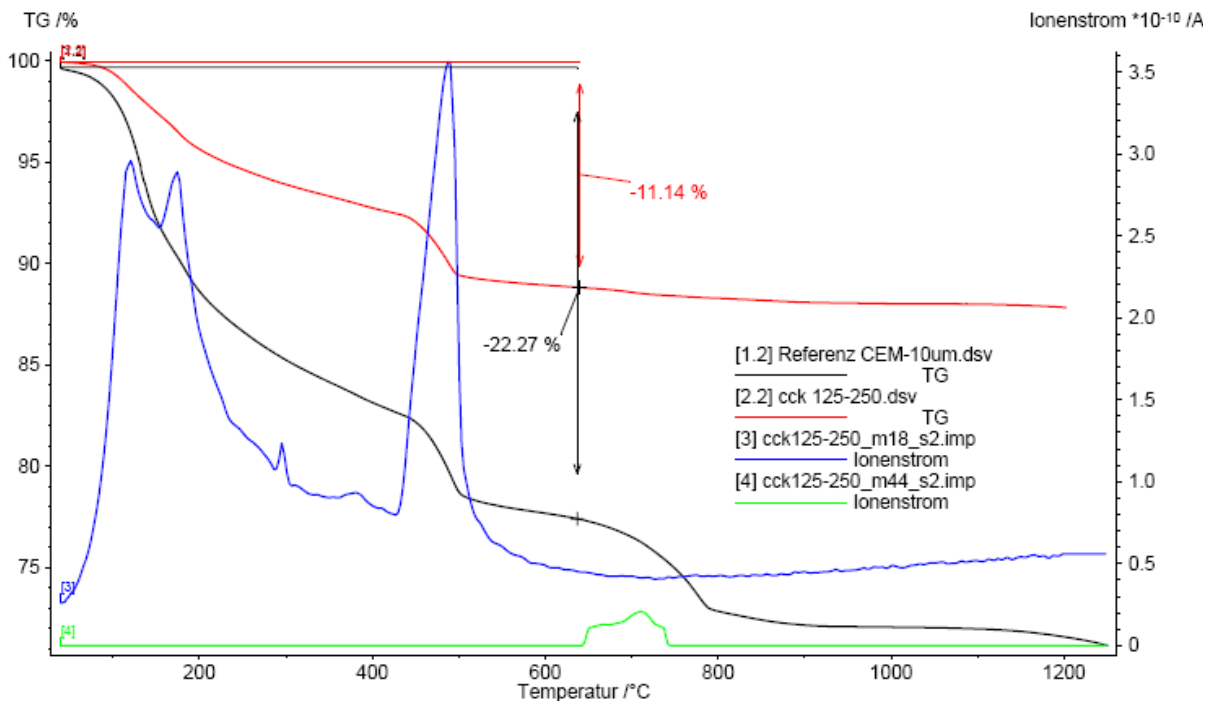


Abbildung 4.3: TG-Kurven

Dargestellt sind in rot die TG – Kurve (linke Ordinate) der Probe über der Temperatur. Blau dargestellt ist der Ionenstrom mit der Molmasse 18 g/mol (Wasser) und grün der

Ionenstrom der Molmasse 44 g/mol (CO<sub>2</sub>), die sich beide auf die rechte Ordinate beziehen. Alle Masseverluste unterhalb etwa 650°C sind somit auf Wasser zurück zu führen. Bei der schwarzen Kurve handelt es sich um die Referenzkurve. Diese besteht aus Zementleim, wobei der Zement aus dem kleinsten Zyklon des Sichters (Kapitel 4.3.) entnommen wurde. Dieser Zement weist eine maximale Korngröße von 10µm auf. Es wird angenommen, dass dieser Leim nach 56 Tagen vollständig hydratisiert ist. Der Hydratationsgrad einer Probe ergibt sich dann zu:

$$HG = 100 \times \frac{\Delta m_{P, H_2O}}{\Delta m_{R, H_2O}} \quad (4.7)$$

mit:

HG	-	Hydratationsgrad [%]
$\Delta m_{P, H_2O}$	-	wasserbezogener Massenverlust der Probe
$\Delta m_{R, H_2O}$	-	wasserbezogener Massenverlust der Referenzprobe

#### 4.8 Kleinmörtelprismen

Wie in Kapitel 4.2 und 4.3 beschrieben, müssen die Ausgangsstoffe für die Kompositbindemittel mit einem Querstromsichter und gegebenenfalls einer Laborscheibenschwingmühle hergestellt werden. Beide Verfahren sind sehr aufwendig und produzieren nur geringe Mengen verwendbaren Materials. Daher mussten für die Festigkeitsprüfungen sowie die Bestimmung des dynamischen E-Moduls Kleinmörtelprismen verwendet werden. Die Herstellung dieser Prismen wird zum Beispiel von Locher [LOC 73] beschrieben. Es werden Formen der Abmessungen 15mm\*15mm\*60mm verwendet. Wie in DIN EN 196-1 [NORM 95] gefordert, werden für jede Probe drei Prismen auf einem Rütteltisch hergestellt. Hierzu werden 120g Feststoff (Bindemittel + Sand) mit einer definierten Wassermenge angemacht und in einem kleinen Mischer zwei Minuten vermischt und anschließend unter Rütteln in die Form gegeben. Ausschalung und Lagerung geschieht nach DIN EN 196-1 [NORM 95].

#### 4.9 Laservibrometrie

Zur Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmoduls der Proben wurde ein Laservibrometer der Firma Polytec verwendet (Abbildung 4.4). Es handelt sich um einen OFV-503 Messkopf [1], einen OFV-2500 Controller und einen piezokeramischen Schallgeber P-842.20 [2] der Firma Physik Instrumente.

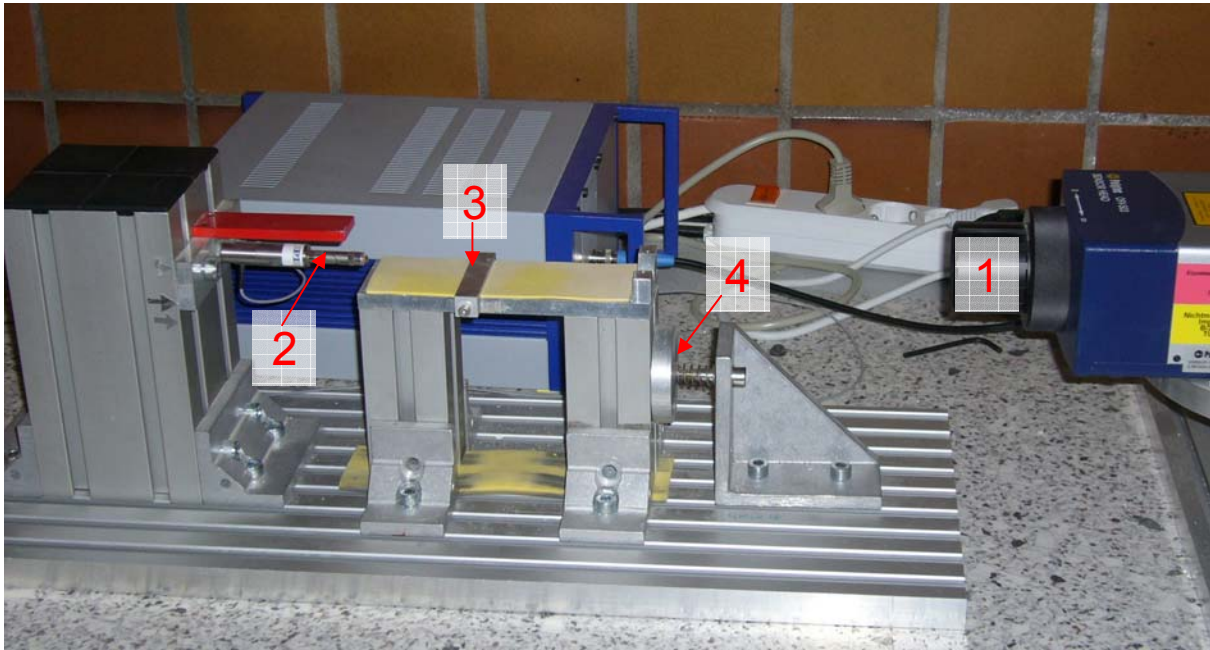


Abbildung 4.4: Laservibrometer

Um den E-Modul der in Kapitel 4.8 beschriebenen Kleinstprismen bestimmen zu können, wird eine verschiebbare Probenhalterung [3] an einer definierten Stelle des Probenisches angebracht. Eine bei allen Messungen konstante Kraft durch die Feder [4] ist somit gegeben. Um ein gleichmäßig starkes Messsignal zu gewährleisten, wird die dem Laser zugewandte Seite der Probe entweder mit einer Reflektionsfolie beklebt oder mit Silber-Chromid-Spray beschichtet.

Von der Piezokeramik wird eine variable Dehnwelle zwischen 0 und 100kHz in der Probe erzeugt. Das vom Laser erfasste Signal kann mittels der Software Vibsoft 4.3 hinsichtlich der Resonanzfrequenz der Probe ausgewertet werden (Abbildung 4.5).

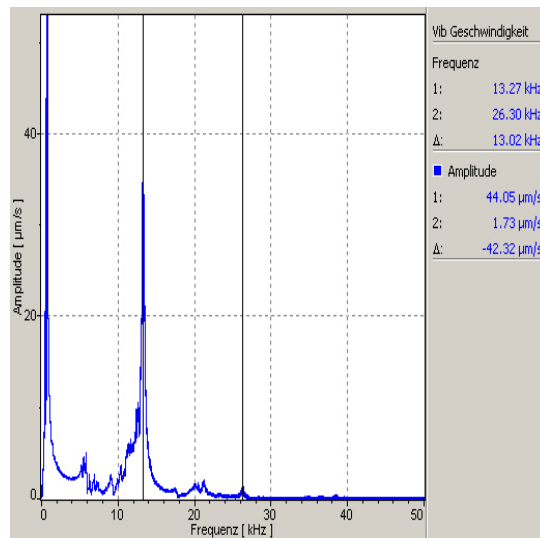


Abbildung 4.5: Auswertung der Resonanzfrequenz

Der erste Peak bei ca. 1kHz ist ein gerätebedingtes Artefakt. Ausgewertet wird die Resonanzfrequenz erster Ordnung. In Abbildung 4.5 entspricht diese 13,27kHz. Aus dieser Frequenz lässt sich nach Gleichung 3.23 der dynamische E-Modul berechnen.

#### 4.10 Druckfestigkeitsprüfung

Zur Festigkeitsprüfung der Kleinmörtelprismen wurde ein spezieller Einsatz für das genormte Prüfgerät [NORM 95] verwendet (Abbildung 4.6).



Abbildung 4.6: Einsatz für die Druckfestigkeitsprüfung von Kleinprismen

Die Druckprüfung wurde mit einem Prüfgerät der Firma Toniversal durchgeführt. Für jede Probe wurden die Druckfestigkeiten von sechs Prismenhälften gemessen.

#### 4.11 Quecksilberdruckporosimetrie

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung wurde ein Quecksilberdruckporosimeter Pascal 140, 240 Series der Thermo Electron Corporation verwendet. Quecksilber dringt nur unter Druck in Poren ein. Je kleiner sind die Poren sind, desto höher ist der notwendige Druck, um diese mit Quecksilber zu füllen. Zwischen dem Druck und der gemessenen Porengröße besteht also ein direkter Zusammenhang.

Die Porengrößenverteilung wurde an den nach 28 Tagen auf ihre Druckfestigkeit untersuchten Mörtelprismen bestimmt. Es wurden jeweils ca. 7 bis 8mm große Stücke der Probe gewonnen. Ausgewertet wurde die Kapillarporosität, die Porengrößen zwischen 30nm und 1mm umfasst (Kapitel 3.8).

### 4.12 Raumausfüllungssimulation

Zur Simulation der Raumausfüllung einer gegebenen Korngrößenverteilung wurde ein von Raschdorf entwickeltes Programm eingesetzt [RAS 05], [RAS 06]. Dieses Programm wandelt eine volumenbezogene Korngrößenverteilung, wie sie beispielsweise von einem Lasergranulometer ausgegeben wird, zunächst in eine Anzahlverteilung um. Dann werden die einzelnen Partikel, die zur Zeit nur als Kugeln dargestellt werden können, entsprechend dieser Verteilung in einem virtuellen Container platziert. Dieser kann eine beliebige äußere Form aufweisen (zum Beispiel würfelförmig oder zylindrisch). Der Container kann des Weiteren mit harten oder weichen Randbedingungen ausgestattet werden. Das heißt, dass die Ränder entweder wie in der Realität undurchlässig sind, oder dass Kugeln, die über den Rand hinausragen, zum gleichen Anteil auf der gegenüberliegenden Seite wieder in den Behälter hineinragen (Abbildung 4.7). Damit können unendlich ausgedehnte Packungen simuliert werden.

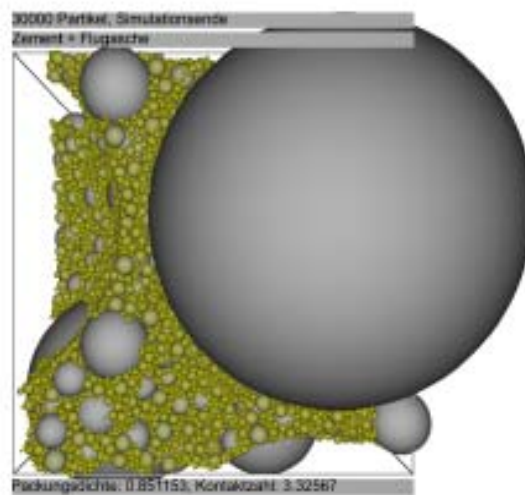


Abbildung 4.7: Simulation mit kontinuierlichen Randbedingungen

Der Container wird bei der Platzierung der Kugeln zunächst kleiner gewählt als das Gesamtvolumen aller Partikel. Damit ist gewährleistet, dass Überlappungen entstehen. Der Container wird nun schrittweise vergrößert und die Überlappungen werden beseitigt. Dies geschieht, indem die Kugeln entsprechend der Überlappungsvektoren auseinander gerückt werden (Abbildung 4.8).



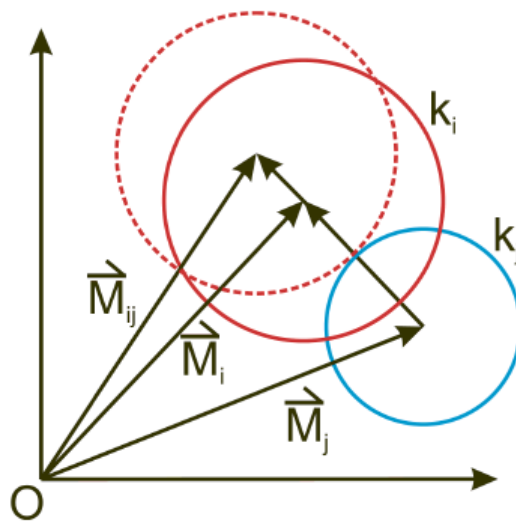


Abbildung 4.8: Entlappungsvektoren in der Simulation [RAS 08]

Wird ein definierter Überlappungsgrad unterschritten, kann die Simulation entweder beendet werden, oder es werden durch Verkleinern des Containers neue Überlappungen erzeugt und der Prozess beginnt erneut – allerdings bereits mit einer günstigeren Verteilung der Partikel im Raum. Die Raumauffüllung der Korngrößenverteilung ergibt sich als Quotient des Partikelvolumens und des Containervolumens.

Ist die Korngrößenverteilung zu breit, als dass sie in einer einzigen Rechnung simuliert werden könnte, kommt ein hierarchischer Ansatz zum Tragen: Die Korngrößenverteilung wird in mehrere Fraktionen aufgeteilt, die einzeln simuliert werden. Die kleineren Fraktionen füllen dann die Hohlräume in größeren Fraktionen entsprechend ihres Volumenanteils und ihrer Raumauffüllung.

Das schrittweise Entlappen dieses Algorithmus simuliert die Platzwechselvorgänge, wie sie beim Verdichten einer realen Packung in einem Zylinder stattfinden, sehr viel besser als beispielsweise eine Random-Sequential-Addition-Simulation, bei der die Partikel nacheinander der Packung hinzugefügt werden (Kapitel 3.5).

## 5 EXPERIMENTELLES UND ERGEBNISSE

### 5.1 Erzeugung und Charakterisierung der Ausgangsstoffe

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Ausgangsmaterialien verwendet:

- CEM I 32,5 R
- CEM I 52,5 R
- CEM III/B 32,5 N
- Klinkergries
- Hüttensandgries
- Feinsthüttensand
- Steinkohlenflugasche Mikrosit M10
- Ziegelmehl I
- Ziegelmehl II
- Glasmehl
- Mikrosilika
- Sand (als Zuschlag)

#### 5.1.1 Korngrößenverteilungen

Zur Erzeugung definierter Korngrößen- und Komponentenverteilungen mussten diese Ausgangsstoffe zunächst aufbereitet werden. Der Sand wurde mit einem Normsiebssatz [NORM 97] in die Fraktionen 125-250µm, 250-500µm, 500µm-1mm und 1-2mm aufgeteilt. Klinker- und Hüttensandgries wurden mit einer Scheibenschwingmühle (Kapitel 4.2) gemahlen. Es wurden die Fraktionen 63-125 µm und 125-250 µm mittels Normsieben gewonnen.

Die Ziegelmehle, das Glasmehl und der Zement CEM I 32,5 R wurden mit dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Sieb in jeweils 11 Fraktionen unterteilt. Von den als Feinstkomponenten (<10µm) dienenden Mehlen wurden die Fraktionen S1 und S2 verwendet. Der Zement wurde zum Einen als Feinstfraktion (<10µm) und zum Anderen als mittlere Bindemittelfraktion (10-63µm bzw. 10-36µm) verwendet. Mikrosilika, Feinsthüttensand und Steinkohlenflugasche lagen bereits in der benötigten Korngröße <10µm vor und mussten entsprechend nicht weiter aufbereitet werden. In Abbildung 5.1 sind beispielhaft für alle gesichteten Stoffe die

Korngrößenverteilungen des Zementes CEM I 32,5 R vor und nach dem Sichten kumulativ dargestellt. Sie wurden mit dem in Kap 4.1 beschriebenen Lasergranulometer gemessen. Die Wiederholstreuung der Lasergranulometermesswerte beträgt etwa 0,12%. Die zugehörigen  $d_{50}$ -Werte und RRSB-Parameter befinden sich in Tabelle 5.1.

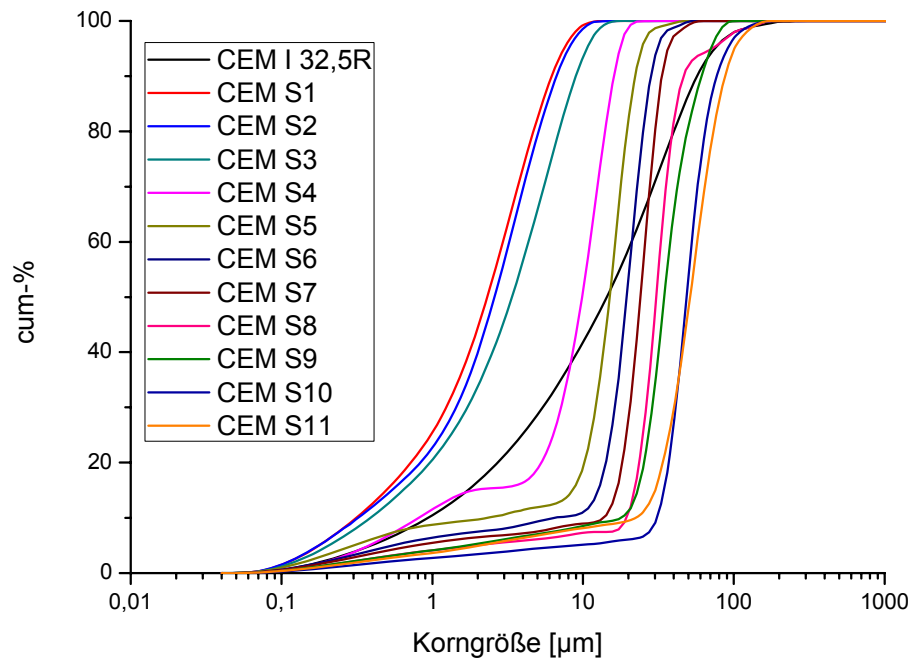


Abbildung 5.1: Korngrößenverteilungen vor und nach dem Sichten

Tabelle 5.1: RRSB-Parameter und  $d_{50}$  der Sichtfraktionen des CEM I 32,5 R

	CEMS1	CEMS2	CEMS3	CEMS4	CEMS5	CEMS6	CEMS7	CEMS8	CEMS9	CEMS10	CEMS11
n	1,06	1,07	1,00	1,01	0,95	1,08	1,09	1,19	1,07	1,35	1,43
$d'$ [µm]	3,10	3,43	4,55	12,91	20,51	25,49	31,05	42,90	46,64	57,6	65,62
$d_{50}$ [µm]	2,32	2,59	3,38	9,84	14,97	19,51	24,04	30,58	34,64	48,56	51,30

Die Probenbezeichnung setzt sich aus dem Materialkürzel (CEM) und der Nummer des Sichterausgangs (z.B.: S1) zusammen. Mit dem Querstrom-Schneiden-Sichter ist es möglich, 10 verschiedene voneinander deutlich zu unterscheidende Fraktionen reproduzierbar zu erzeugen. Die Fraktionen S1 und S2 sind einander hinreichend ähnlich, um sie zu einer Feinstfraktion zu vermischen.

In Abbildung 5.2 und Tabelle 5.2 sind die Korngrößenverteilungen und RRSB – Parameter der aufbereiteten Materialien (Feinstzement fC, Feinstziegelmehl ZI und ZII, Glasmehl GM, mittlere Zementfraktion C10-36 $\mu\text{m}$  und C10-63 $\mu\text{m}$ , grober Hüttensand HS 63-125 $\mu\text{m}$  und HS 125-250 $\mu\text{m}$ , grober Klinker K63-125 $\mu\text{m}$  und K125-250 $\mu\text{m}$ ) sowie der ohne zusätzliche Aufbereitung verwendeten Materialien (Feinsthüttensand fHS, Flugasche FA, Mikrosilika MS) dargestellt:

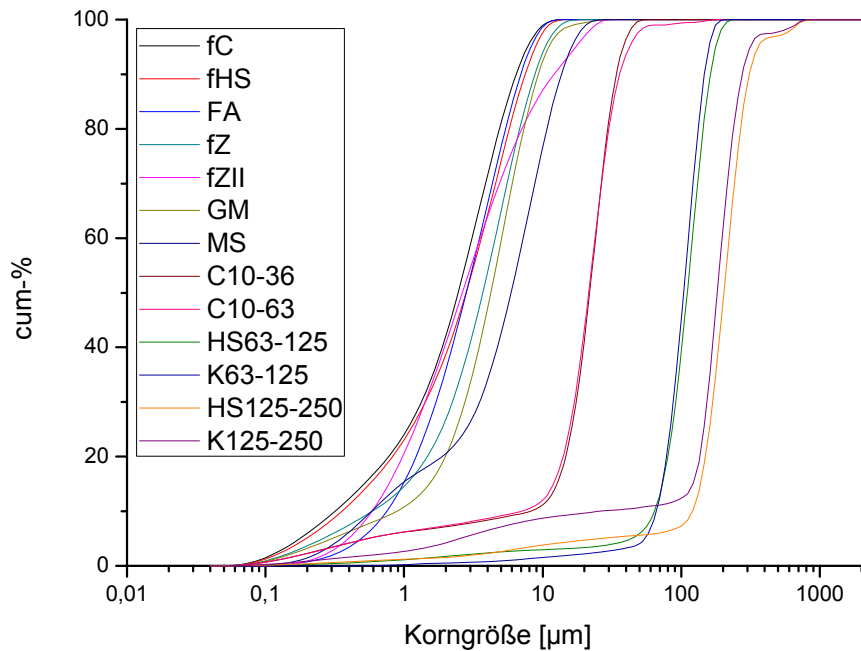


Abbildung 5.2: Korngrößenverteilungen der verwendeten Stoffe

Tabelle 5.2: RRSB-Parameter und  $d_{50}$  der verwendeten Stoffe

	fC	fHS	FA	fZ	fZII	GM	MS	C	C	HS	K	HS	K
								10-36	10-63	63-125	63-125	125-250	125-250
n	1,07	1,03	1,39	1,19	0,93	1,31	1,03	1,09	1,06	2,64	2,76	2,05	2,30
$d^*$ [ $\mu\text{m}$ ]	3,43	3,77	3,77	4,82	4,69	5,40	7,66	27,16	28,65	132,1	117,5	263,3	227,2
$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	2,59	2,80	2,81	3,69	2,73	4,22	5,92	21,51	21,84	110,3	104,0	222,7	197,5

Die verschiedenen Feinstmaterialien liegen in etwa in der gleichen Korngrößenverteilung vor. Lediglich die Mikrosilika weicht deutlich ab. Auf Grund der hohen Agglomerationsneigung dieses Materials war ein Sichten im Querstrom-Schneiden-Sichter jedoch nicht möglich.

Entsprechend wurde das Material mit der hier angegebenen Korngrößenverteilung verwendet. Die mittleren und groben Komponenten sind ebenfalls gut vergleichbar.

Die Korngrößenverteilungen und charakteristischen Werte der drei verwendeten Zemente zeigen Abbildung 5.3 und Tabelle 5.3.

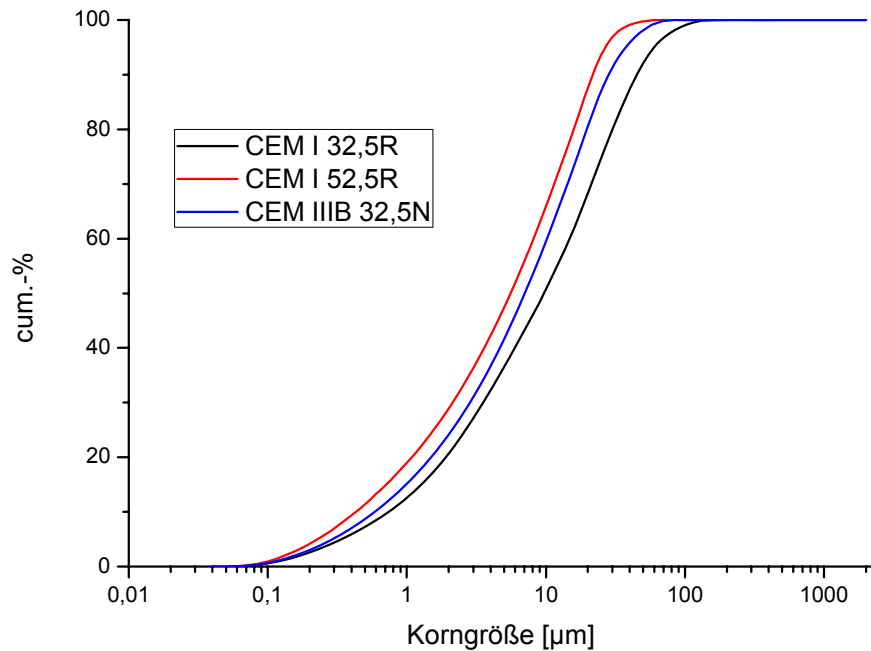


Abbildung 5.3: Korngrößenverteilungen der Zemente

Tabelle 5.3: RRSB-Parameter und  $d_{50}$  der Zemente

	CEM I 32,5 R	CEM I 52,5 R	CEM III/B 32,5 N
n	0,73	0,76	0,79
$d'$ [µm]	15,60	8,55	11,62
$d_{50}$ [µm]	9,66	5,57	7,58

### 5.1.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (S4 Pionier, Bruker AXS GmbH) bestimmt (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: chemische Zusammensetzung der verwendeten Stoffe

Probe	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	BaO	Glühverlust
	Gew.-%												
fC	59,69	20,71	1,49	4,58	0,25	0,44	1,94	0,21	0,05	0,28	2,07	n.w.	7,4
fHS	43,4	34,7	6,45	11,1	0,22	0,38	0,3	n.w.	0,26	1,16	1,87	n.w.	0,48
FA	3,33	50,2	1,65	27,5	1,27	4,49	5,58	0,92	0,08	1,23	0,1	0,17	3
fZ	2,29	64,1	1,89	17,3	1,41	4,03	5,84	0,15	0,08	0,92	n.w.	n.w.	1,45
fZII	4,41	53,9	2,78	20,3	1,48	5,8	7,71	0,168	0,115	0,933	0,06	n.w.	1,5
GM	9,4	67,5	1,88	2,28	13,3	1,05	0,36	n.w.	0,03	0,06	0,13	0,74	2,82
MS	0,15	98,8	0,11	0,18	n.w.	0,36	0,04	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	0,84
C (mittlere Fraktion)	61,39	19,28	1,44	4,97	0,38	1,19	2,26	0,19	0,05	0,28	7,32	n.w.	1,53
HS (grob)	43,3	35	6,78	11,4	0,2	0,41	0,31	n.w.	0,24	1,02	1,22	n.w.	0,73
K (grob)	68,08	22,32	0,84	4,64	0,19	0,29	2,76	0,16	0,05	0,25	0,21	n.w.	0,23
CEM I 32,5 R	63,64	20,56	0,99	4,76	0,38	0,59	2,09	0,23	0,04	0,27	3,37	n.w.	2,3
CEM I 52,5 R	64,74	19,33	0,86	4,65	0,23	0,43	2,86	0,31	0,05	0,18	2,47	n.w.	3,43
CEM III/B 32,5 N	48,33	31,18	3,96	10,02	0,43	0,59	1,23	0,09	0,19	0,82	2,11	n.w.	0,52

n.w.: nicht nachweisbar

Das Sulfat befindet sich im Wesentlichen in der mittleren Zementfraktion. Da diese Fraktion in allen Bindemittelsystemen gleichermaßen eingesetzt wurde (vgl. Kapitel), war eine Sulfatoptimierung nicht zwangsläufig erforderlich. Auch war bei den durchgeführten Versuchen eine exakte Abstimmung der Verzögerungszeit nicht notwendig.

Der CEM I 32,5 R, dessen Werte in dieser Tabelle angegeben sind, ist der Zement, der für die Raumausfüllungsmessungen und Festigkeitsuntersuchungen (Kapitel 5.4 und 5.6.1) verwendet wurde. Er ist nicht mit dem gesichteten CEM I 32,5 R (Kapitel 5.1) identisch.

### 5.1.3 Reindichte

Um das in Kapitel 4.5 beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Raumausfüllung sowohl von Einzelfractionen als auch von Bindemittel- und Mörtelsystemen verwenden zu können, wurden die Reindichten der Ausgangsmaterialien mittels eines Heliumpyknometers (Kapitel 4.4) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Reindichten der verwendeten Stoffe

	Feinstzement fC	Feinsthüttensand fHS	Flugasche FA	Ziegelmehl ZI	Ziegelmehl ZII	Glasmehl GM	Mikrosilika MS
Reindichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,21±0,01	2,97±0,01	2,55±0,01	2,73±0,01	2,66±0,01	2,61±0,01	2,32±0,01
	mittlere Zementfraktion	Hüttensand HS63-125	Hüttensand HS125-250	Klinker K63-125	Klinker K125-250	Normsand 0-2mm	
Reindichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,18±0,01	2,89±0,01	2,87±0,01	3,16±0,01	3,14±0,01	2,65±0,01	

### 5.1.4 Raumausfüllung der Ausgangsstoffe

Die nach Kapitel 4.5 gemessenen Raumausfüllungen sind in Abbildung 5.4 und Tabelle 5.6 dargestellt.

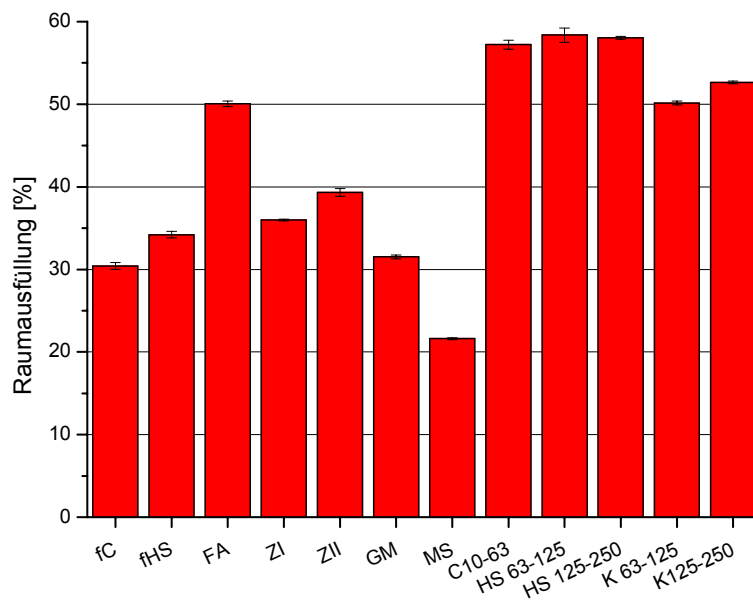


Abbildung 5.4: Raumausfüllungen der verwendeten Stoffe als Monofractionen

Tabelle 5.6: Raumausfüllungen der verwendeten Stoffe

	Feinstzement fC	Feinsthüttensand fHS	Flugasche FA	Ziegelmehl ZI	Ziegelmehl ZII	Glasmehl GM	Mikrosilika MS
Raumausfüllung [%]	30,42±0,41	34,20±0,40	50,05±0,34	35,98±0,11	39,32±0,47	31,52±0,22	21,61±0,14
	Zementfraktion C10-63	Hüttensand HS63-125	Hüttensand HS125-250	Klinker K63-125	Klinker K125-250		
Raumausfüllung [%]	57,21±0,55	58,37±0,87	58,04±0,18	50,15±0,22	52,65±0,15		

Die Feinstfraktionen unterhalb 10µm weisen deutlich kleinere Raumausfüllungen auf als die übrigen Fraktionen. Erklärt werden kann dieser Effekt mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Agglomerationsneigung: Je kleiner die Partikel sind, desto höher sind die zwischen ihnen wirkenden van-der-Waals-Kräfte im Vergleich zu den abstoßend wirkenden elektrostatischen und Gewichtskräften.

## 5.2 Vergleich der experimentell und der simulativ ermittelten Raumausfüllungen

Um zu überprüfen, in wie weit die Ergebnisse der Raumausfüllungssimulation (Kapitel 4.12) mit denen des Pyknomterverfahrens (Kapitel 4.5) vergleichbar sind, wurden zunächst Versuche mit Glaskugeln durchgeführt. Vorteilhaft an diesen ist, dass die Partikelgrößen



einfach zu definieren sind und dass keine Agglomerationen auftreten. Die Simulation gestaltet sich entsprechend einfacher als dies bei der Verwendung von Bindemittelkomponenten der Fall wäre. Es wurden Glaskugeln der Durchmesser 0,4-0,5mm, 0,8-1mm, 1,5mm, 3mm, 6mm und 10mm verwendet. Diese Kugeln wurden zu sechs Verteilungen vermischt. Drei der Verteilungen folgten den von der Fullerkurve vorgegeben Anteilen, drei weitere stellten Ausfallkörnungen dar (Abbildung 5.5).

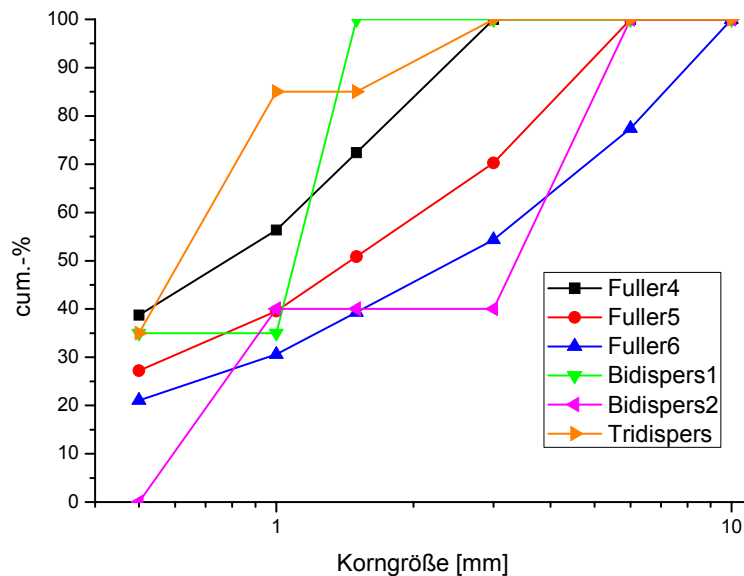


Abbildung 5.5: Korngrößenverteilungen der Glaskugelmischungen

Es ist zu beachten, dass auf Grund der diskreten Kugeldurchmesser auch die als Fuller4 bis Fuller6 bezeichneten Korngrößenverteilungen nicht stetig sind. Die Raumauffüllungen dieser sechs Verteilungen wurden sowohl mit der Simulation von Raschdorf als auch mit dem Pyknometerverfahren ermittelt. In der Simulation wurden kontinuierliche Randbedingungen verwendet.

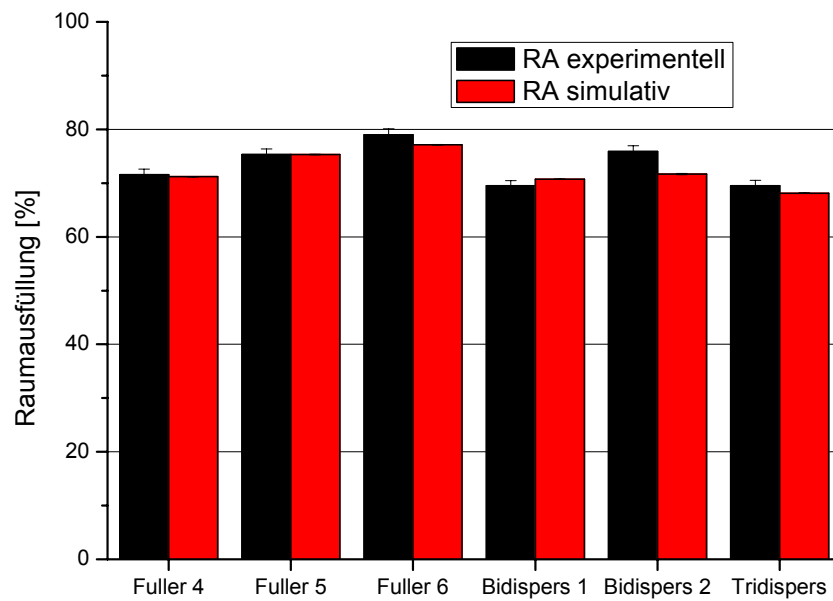


Abbildung 5.6: Raumaussfüllungen der Glaskugelmischung

Abbildung 5.6 zeigt, dass beide Verfahren bei der Verwendung von Glaskugeln zu ähnlichen Ergebnissen kommen.

Als nächstes wurden die Raumaussfüllungen von vier Feinststoffen (Kapitel 5.1.1) miteinander verglichen (Abbildung 5.7).

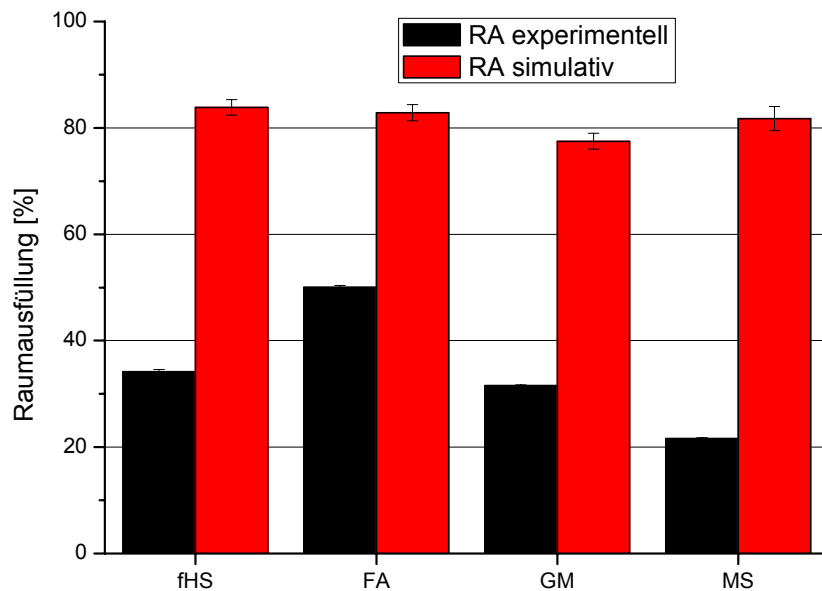


Abbildung 5.7: Raumaussfüllungen einiger Feinststoffe

Alle vier Stoffe weisen in der Realität hohe Agglomerationsneigungen auf, die zu einer niedrigen realen Raumausfüllung führen. Die Simulation verwendet allerdings die lasergranulometrischen Daten (Abbildung 5.2) als Basis. Da die Proben im Lasergranulometer dispergiert vorliegen, ergibt sich eine weitgehend agglomeratfreie Verteilung, die in die Simulation eingeht. Entsprechend unterscheiden sich die experimentellen und simulativen Raumausfüllungen deutlich.

Um zu überprüfen, ob die Simulation bei der Verwendung eines identischen Feinststoffes innerhalb breiter Korngrößenverteilungen in der Lage ist, Tendenzen vorherzusagen, wurden Mörtelsysteme mit Hüttensand als Feinstkomponente hergestellt (vgl. Kapitel 5.5) und deren Raumausfüllungen experimentell und simulativ ermittelt (Abbildung 5.8).

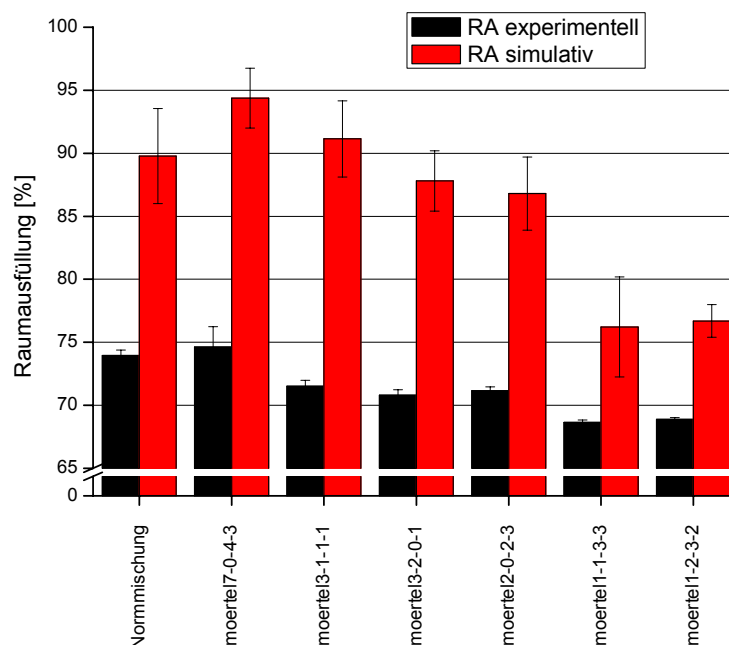


Abbildung 5.8: Raumausfüllungen einiger Mörtelsysteme

„Normmischung“ bezeichnet die Korngrößenverteilung CEM I 32,5 R + Normsand im Verhältnis 1:3. Die Bezeichnung „Mörtel a-b-c-d“ steht für eine Korngrößenverteilung aus a Teilen Bindemittel 1-3-5, b Teilen Sand 0,25-0,5mm, c Teilen Sand 0,5-1mm und d Teilen Sand 1-2mm. (Vgl. Kapitel 5.5) Die simulativen Raumausfüllungen unterscheiden sich auch bei der Verwendung von Mörtelsystemen deutlich von den Messergebnissen. Es ist allerdings eine Tendenz erkennbar: Vorausgesetzt, dass gleiche Materialien lediglich in verschiedenen Anteilen verwendet werden, zeigen Korngrößenverteilungen, die in der Simulation zu höheren Raumausfüllungen führen, auch im Experiment entsprechend hohe

Werte. Die Simulation kann also bei umfangreichen Testreihen Anhaltspunkte liefern, in welchem Zusammensetzungsbereich hohe Raumaufüllungen zu erwarten sind.

### 5.3 Vergleich zwischen Puntke- und Pyknometerverfahren

Um die Ergebnisse des in Kapitel 5.4 beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung der Raumaufüllung beurteilen zu können, wurden die Raumaufüllungen einiger Einzelkomponenten und Mörtelsysteme zusätzlich mit dem Puntkeverfahren (Kapitel 4.6) bestimmt. Da ein möglichst großer Bereich von Packungsdichten in dieser Untersuchung abgedeckt werden sollte, wurde als zusätzliches Material mit besonders geringer Raumaufüllung hochdisperse Kieselsäure („Nanosilika“) eingesetzt. Es handelt sich dabei um synthetisches Siliziumdioxid, das durch Verbrennen von Siliziumtetrachlorid in einer Wasserstoffflamme entsteht.

Die Ergebnisse der Pyknometer- und der Puntkemethode sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

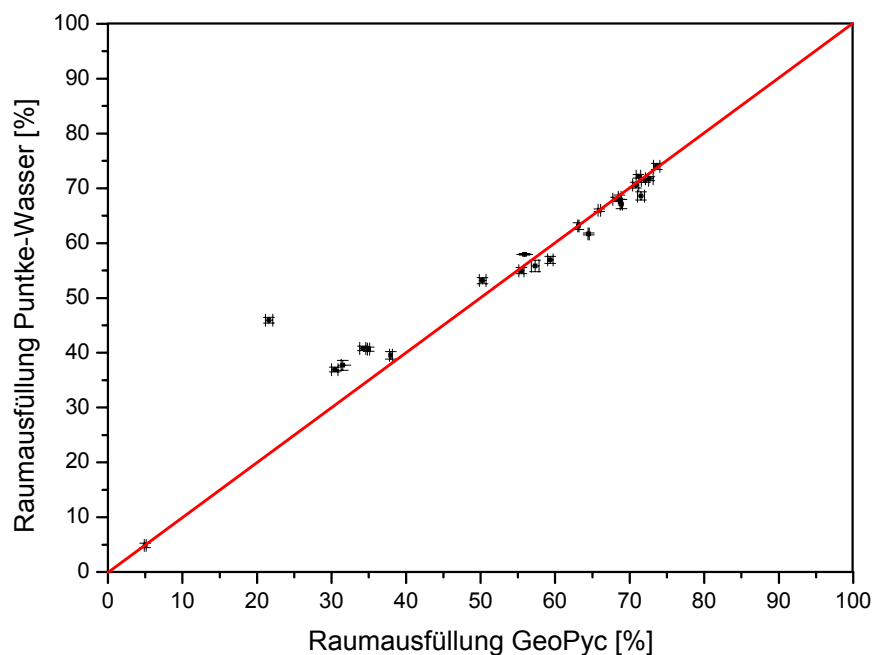


Abbildung 5.9: Vergleich Puntke / Pyknometerverfahren

Beide Verfahren liefern nahezu identische Werte. Mikrosilika ist der einzige Stoff, der deutlich von der Ausgleichsgeraden abweicht. Die Raumaufüllung nach Puntke beträgt etwa 45%, nach dem Pyknometerverfahren jedoch lediglich 21%. Der Wasserfilm, der sich beim Puntkeverfahren zwangsläufig um die Partikel legt, ist offensichtlich in der Lage, die Agglomerationsneigung der Mikrosilika zu senken. Dieser Effekt kann mit Hilfe des Zeta-

Potentials erklärt werden: Siliziumdioxidpartikel weisen an der Oberfläche bevorzugt Sauerstoffatome auf und sind dadurch polarisiert. Um diese Ladungen auszugleichen, kommt es in einer Flüssigkeit zur Ausbildung einer diffusen elektrischen Doppelschicht, die eine Annäherung der Teilchen an einander behindert [HEI 99]. Beim Pyknometerfahren sind die Partikel hingegen „trocken“, das heißt, sie sind lediglich der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Dadurch kann es nicht zur Bildung einer Doppelschicht kommen. Die Partikel können näher aneinander positioniert sein und entsprechend sind die van-der-Waals-Kräfte stark genug, um eine Anziehung und damit eine verstärkte Agglomeration zu bewirken.

Im Fall der Nanosilika kommt die Korngrößenabhängigkeit des Zeta-Potentials zum Tragen [SEE 09]: Bei sehr kleinen Partikeln befinden sich die gegenüberliegenden Oberflächen eines Partikels in unmittelbarer Nachbarschaft. Ein Ion, das an einer Seite des Partikels zum Ladungsausgleich führt, beeinflusst auch die gegenüberliegende Seite, so dass es nicht zur Ausbildung einer stabilen elektrischen Doppelschicht kommen kann. Das Zeta-Potential sinkt und damit nimmt auch die Agglomerationsneigung der Nanopartikel in einer Flüssigkeit zu.

Für das Mischen von Mikrosilika enthaltenden Kompositbindemitteln bedeutet das, dass die Mischung idealerweise im nassen Zustand erfolgen sollte. Um aber die Vergleichbarkeit aller weiteren Versuche zu gewährleisten, wurden auch diese Systeme trocken gemischt. Dadurch gilt hier auch die nach dem Pyknometerverfahren ermittelte Raumauffüllung. Die generellen Vorteile des Pyknometerverfahrens gegenüber dem Punkteverfahren sind in [PAL 09] dargestellt: Das Verfahren schließt durch seine apparative Handhabbarkeit Fehler aus, die beim Punkteverfahren durch subjektive Beurteilung der Fließfähigkeit entstehen können. Da das Verfahren trocken arbeitet, können auch durch Hydratation keine Fehler in der Bestimmung der für die Fließfähigkeit nötigen Wassermenge entstehen. Zudem ist die Wiederverwertbarkeit der Probe gewährleistet, wodurch auch mit geringen Probenmengen umfangreiche Testreihen möglich sind.

Bei Stoffen, die im Trockenen fundamental andere Agglomerationsneigungen aufweisen als im nassen Zustand (beispielsweise Mikrosilika), ist die Anwendbarkeit des Pyknometerverfahrens begrenzt. Hier eignen sich Methoden, die die Raumauffüllung nass bestimmen, deutlich besser.

Die prinzipielle Vergleichbarkeit der nass und trocken ermittelten Raumauffüllungen lässt zu, dass man nach Gleichung 3.15 von der trocken bestimmten Raumauffüllung direkt auf den Wasseranspruch eines Systems schließen kann. Dies ist in Abbildung 5.10 veranschaulicht.

Dargestellt sind auf der Ordinate die trocken bestimmte Raumausfüllung und auf der Abszisse der nach Punkte bestimmte Wasseranspruch. Rot dargestellt ist die Funktion 3.15.

$$WA = \frac{100\%}{RA} - 1 \quad (3.15)$$

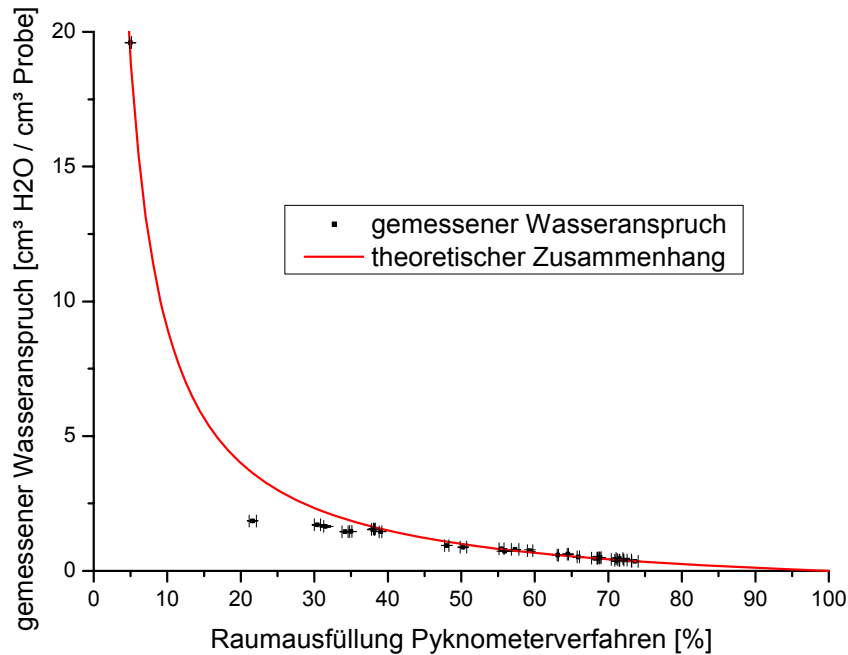


Abbildung 5.10: Zusammenhang zwischen Raumausfüllung und Wasseranspruch

Mit Ausnahme der Mikrosilika ( $RA \approx 20\%$ ) können alle Messpunkte durch den in Gleichung 3.15 dargestellten theoretischen Zusammenhang befriedigend beschrieben werden. Abbildung 5.10 zeigt, dass es möglich ist, von der trocken bestimmten Raumausfüllung direkt auf den Wasseranspruch einer Partikelschüttung zu schließen. Damit können Mörtelmischungen mit dem zur Einstellung einer definierten Konsistenz tatsächlich benötigten Wasserbedarf angemacht werden. Die Optimierung der Raumausfüllung kann also direkt in eine Minimierung des Wasseranspruchs umgesetzt werden.

#### 5.4 Raumausfüllungsoptimierung der Bindemittelsysteme

Zur Optimierung der Raumausfüllung der Bindemittelsysteme wurden aus den gesichteten Komponenten sowohl stetige als auch unstetige Korngrößenverteilungen erzeugt. Mit den in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Stoffen lassen sich im Wesentlichen nur Verteilungen mit Ausfallkörnungen herstellen. Zur Schließung der Lücken wurden Zement- und Hüttensandkomponenten der Siebfraktionen S3 bis S11 verwendet.

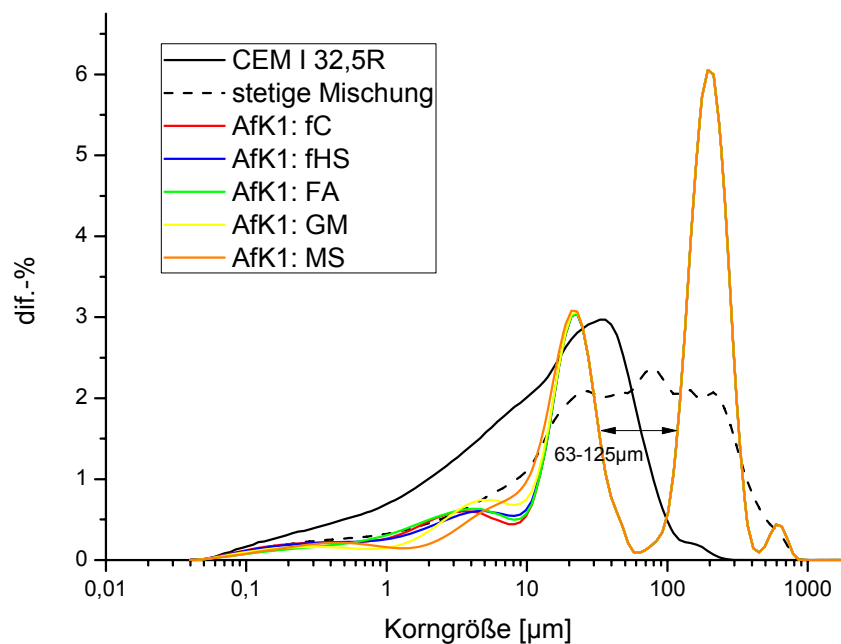


Abbildung 5.11: stetige und unstetige Korngrößenverteilungen

Die beiden stetigen Verteilungen, ein CEM I 32,5 R und eine breite Verteilung aus Klinker- und Hüttensandfraktionen, sind schwarz dargestellt. Für die Ausfallkörnungen (AfK) wurden die Feinstmaterialien Feinstzement fC, Feinsthüttensand fHS, Flugasche FA, Glasmehl GM und Mikrosilika MS verwendet. Die mittlere Komponente bildete die Zementfraktion C10-63. Die Grobfraktion 125-250 µm bestand aus Hüttensand. Zunächst wurden fünf Volumenanteile der Grobfraktion mit jeweils einem Volumenanteil Feinstmaterial vermischt und die Raumausfüllung nach dem Pyknometerverfahren bestimmt. Dieser Mischung wurden dann steigende Anteile der mittleren Komponente hinzugefügt und jeweils die Raumausfüllung gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

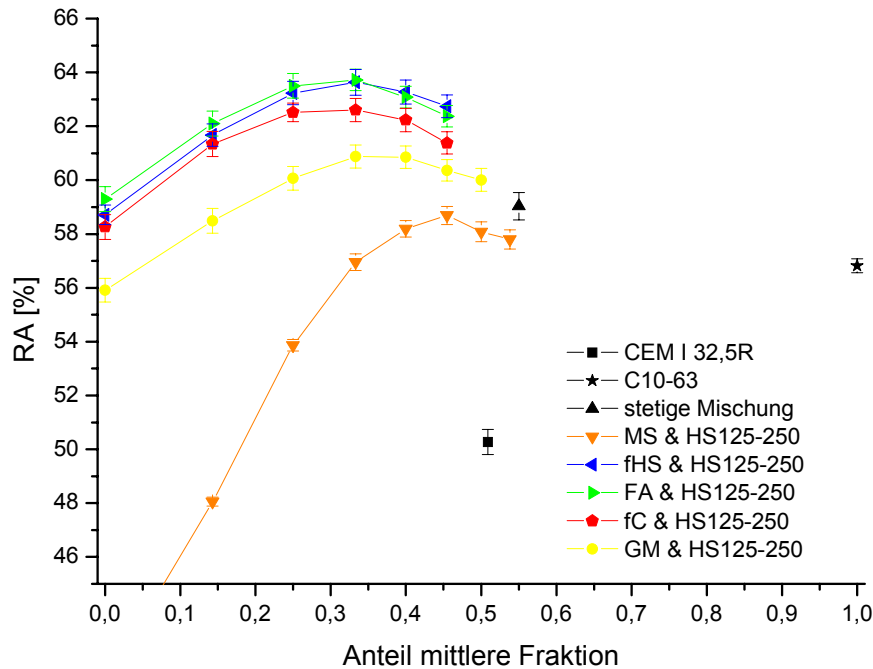


Abbildung 5.12: Raumausfüllungsoptimierung der Bindemittelsysteme

Aufgetragen ist die gemessene Raumausfüllung gegen den Anteil der mittleren Fraktion in der Mischung. Schwarz dargestellt sind die stetigen Verteilungen: Die reine mittlere Fraktion weist eine Raumausfüllung von 57% auf. Die stetige Mischung (Dreieck in Abbildung 5.12) erreicht lediglich 59%, obwohl sie deutlich breiter ist. Erklärt werden kann diese Tatsache mit den Partikeln  $<10\mu\text{m}$ , die in dieser Mischung im Gegensatz zur Fraktion C10-63 $\mu\text{m}$  vorhanden sind. Diese bewirken eine deutliche Agglomeration, die der Erhöhung der Raumausfüllung durch die höhere Verteilungsbreite entgegen wirkt. Auf Grund des gleichen Effektes erreicht der CEM I nur etwa 50% Raumausfüllung.

Mit Ausfallkörnungen lassen sich trotz eines ähnlichen Anteils  $<10\mu\text{m}$  deutlich höhere Raumausfüllungen von bis zu 64% erreichen. Die Erklärung hierfür ist die in Kapitel 3.3 beschriebene erhöhte Bewegungsfreiheit der Partikel in der Mischung. Feinststoffe, die wie Glasmehl (gelber Kreis in Abbildung 5.12) und insbesondere Mikrosilika (oranges Dreieck in Abbildung 5.12) eine hohe Agglomerationsneigung aufweisen (Abbildung 5.4), bewirken jedoch auch in einer Mischung mit gröberen Stoffen eine deutlich schlechtere Raumausfüllung. Dafür sind mehrere Effekte verantwortlich. Zum Einen sind Agglomerate aus diesen Stoffen stabiler und wirken daher wie ein einzelnes größeres Partikel. Dieses Partikel ist nicht geeignet, die Hohlräume  $<10\mu\text{m}$  zu füllen. Zudem weisen Agglomerate auch eine hohe innere Porosität auf.



Das Raumausfüllungsoptimum der Ausfallkörnungen ergab sich bei einer Zusammensetzung von einem Teil Feinststoff, drei Teilen der mittleren Fraktion und fünf Teilen groben Hüttensandes (1-3-5). Die resultierende Korngrößenverteilung ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

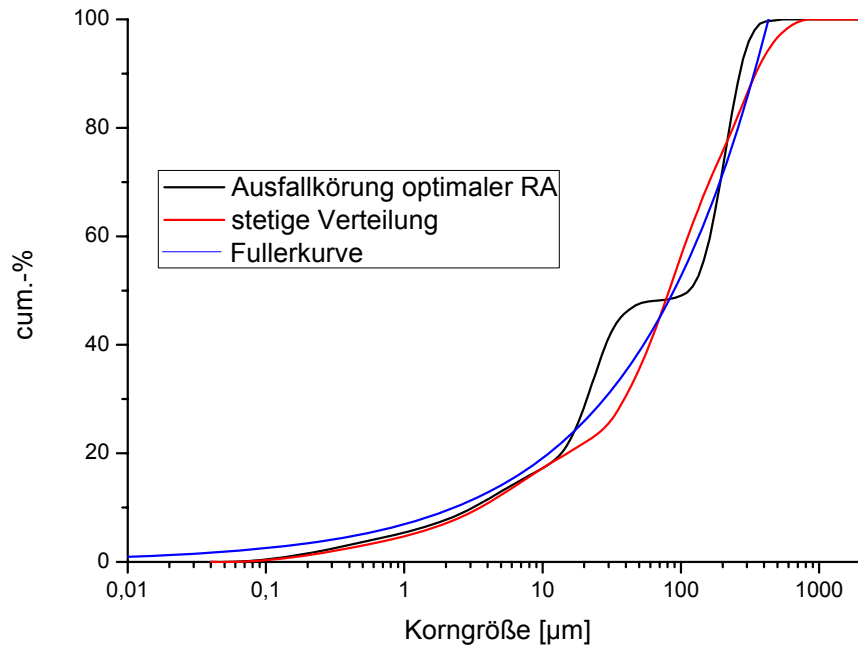


Abbildung 5.13: optimale Korngrößenverteilung

Die blaue Funktion entspricht einer Fullerkurve (Gleichung 3.8) mit einem Exponenten von  $n=0,45$ . Der rote Graph ist die Korngrößenverteilung der stetigen Mischung. Eine optimale Raumausfüllung lässt sich also mit einer Ausfallkörnung erzeugen, die sich um die Fullerfunktion herumlegt. Um zu untersuchen, ob die Breite der Mischungslücke Auswirkungen auf die erreichbare Raumausfüllung hat, wurde die Versuchsreihe mit einem groben Hüttensand, der mit einer Verteilung von 90-150µm dichter an der mittleren Fraktion lag, wiederholt. Die entsprechenden Korngrößenverteilungen zeigt Abbildung 5.14, die gemessenen Raumausfüllungen Abbildung 5.15.

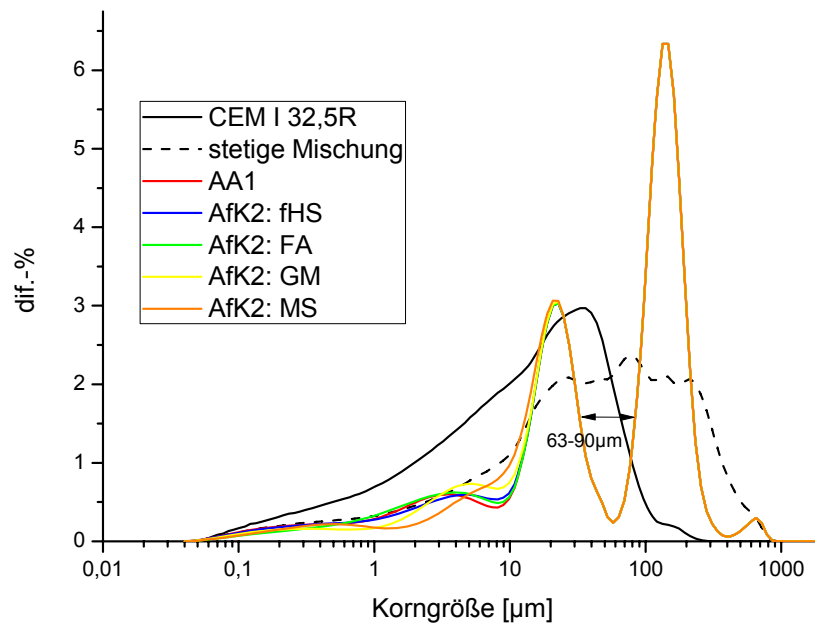


Abbildung 5.14: unstetige Korngrößenverteilungen mit engerer Mischungslücke

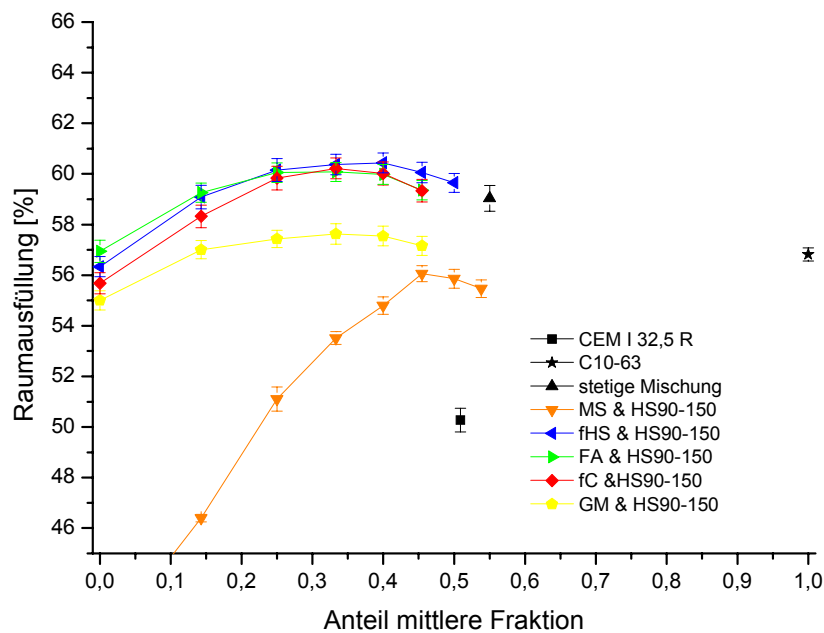


Abbildung 5.15: Raumausfüllungsoptimierung der Bindemittelsysteme mit engerer Mischungslücke

Auch hier ist die negative Auswirkung der Feinststoffe mit hoher Agglomerationsneigung auf die Gesamtraumaufüllung deutlich erkennbar. Die Raumaufüllungskurven verlaufen insgesamt flacher als in Abbildung 5.12. Die maximal erreichbaren Raumaufüllungen sind

bei den engeren Mischungslücken in Abbildung 5.15 um etwa 3,5% kleiner als in Abbildung 5.12. Breitere Mischungslücken führen folglich zu höheren Raumausfüllungen.

### 5.5 Raumausfüllung der Mörtelsysteme

Die Raumausfüllungsexperimente im Bereich der Bindemittelsysteme haben gezeigt, dass Ausfallkörnungen zu besseren Raumausfüllungen führen als stetige Verteilungen. Dies wird auch von anderen Autoren bestätigt [SWA 56], [SMI 05], die sich allerdings mit Packungsdichten im Bereich der Gesteinskörnung beschäftigt haben. Aus diesem Grund sollte die Verwendung von Ausfallkörnungen auch im Mörtelbereich beibehalten werden. Außer bei der Normmischung wurde also kein Normsand verwendet, sondern drei verschiedene Sandfraktionen: 0,25-0,5mm, 0,5-1mm und 1-2mm. Als Bindemittel wurde zunächst das in Kapitel 5.4 ermittelte Optimum 1-3-5 verwendet. Um eine optimale Raumausfüllung des Mörtelsystems zu finden, wurde die Simulation von Raschdorf (Kapitel 4.12) verwendet. Die vier Komponenten wurden zu 180 verschiedenen Mischungen kombiniert und die Raumausfüllung simulativ ermittelt. In Abbildung 5.16 sind einige dieser Ergebnisse dargestellt.

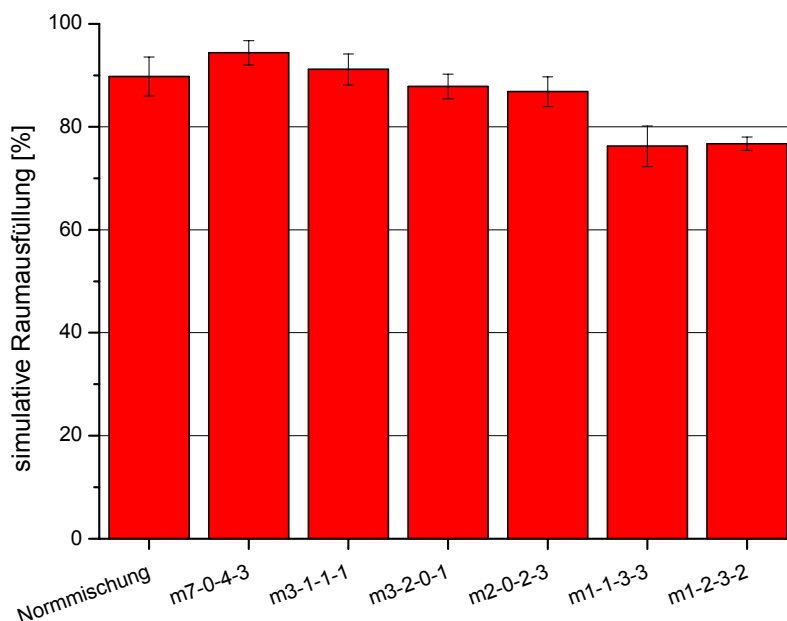


Abbildung 5.16: simulative Raumausfüllungen verschiedener Mörtelsysteme

„Normmischung“ bezeichnet die Korngrößenverteilung CEM I 32,5 R + Normsand im Verhältnis 1:3. Die Bezeichnung „m a-b-c-d“ steht für eine Korngrößenverteilung aus a Teilen

Bindemittel 1-3-5, b Teilen Sand 0,25-0,5mm, c Teilen Sand 0,5-1mm und d Teilen Sand 1-2mm. Das Optimum findet sich bei der Zusammensetzung 7-0-4-3. Die simulative Raumauffüllung dieser Verteilung beträgt etwa 95%. Die Höhe dieser Raumauffüllungswerte konnte experimentell nicht ermittelt werden, aber wie Kapitel 5.2 zeigt, sind die Ergebnisse der Simulation in ihrer Tendenz zutreffend. Dieses Mörtelsystem, zukünftig mit m7043 bezeichnet, wurde entsprechend für weitere Experimente verwendet. Abbildung 5.17 zeigt die Korngrößenverteilung der Normmischung, des m7043 und der entsprechenden Fullerkurve mit  $n=0,45$ .

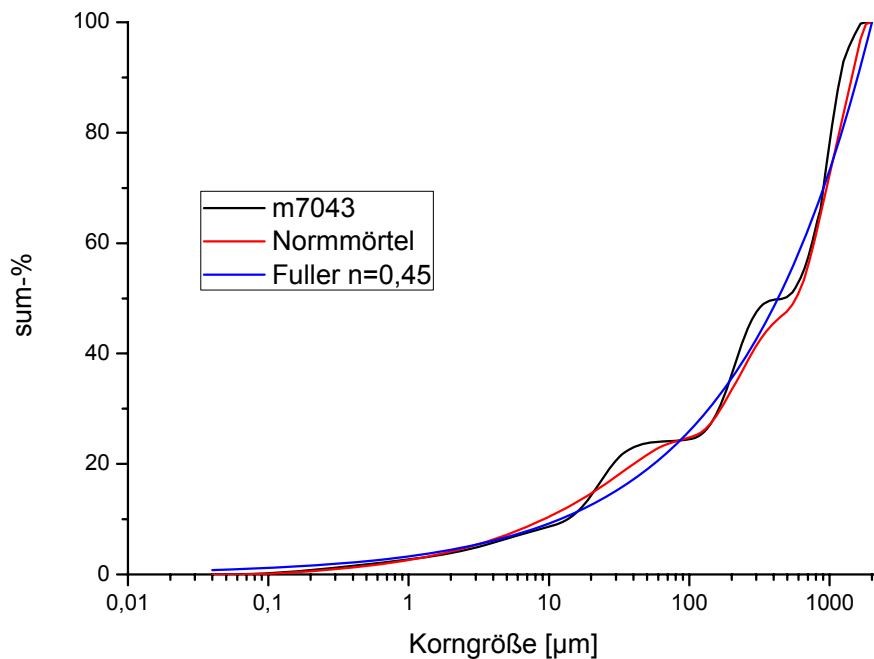


Abbildung 5.17: Korngrößenverteilung eines Mörtelsystems mit hoher Raumauffüllung

Die Abbildungen 5.16 und 5.17 zeigen, dass auch im Bereich der Mörtelsysteme solche Korngrößenverteilungen besonders günstig hinsichtlich der Raumauffüllung sind, die Ausfallkörnungen aufweisen und sich um die Fullerkurve herumlegen. Abbildung 5.18 verdeutlicht die Zusammensetzung dieses Mörtelsystems.

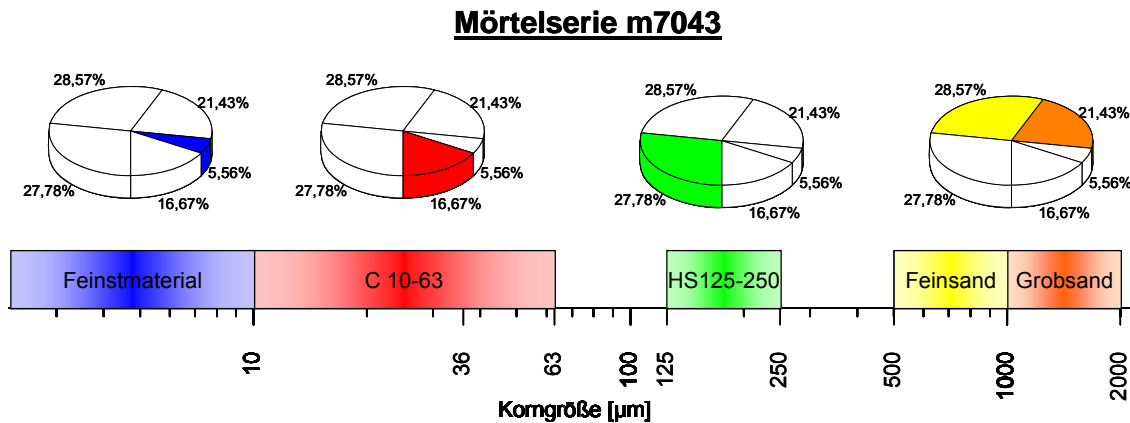


Abbildung 5.18: Darstellung der Mörtelserie m7043

Die Kreisdiagramme zeigen den Anteil der jeweiligen Fraktion an der Gesamtmischung. Auf der Ordinate ist dargestellt, in welchem Korngrößenbereich sich die Fraktionen befinden. Diese Korngrößenverteilung weist drei Ausfallkörnungen auf: zwischen 250 und 500µm, zwischen 125 und 63 µm und eine weniger deutlich ausgeprägte Mischungslücke zwischen dem Feinstmaterial und dem Zementanteil 10-63µm.

Diese Mörtelserie wurde mit den Feinststoffen fC, fHS, FA, GM und MS sowie den groben Bindemittelkomponenten HS125-250 und K125-250 hergestellt. Die Raumausfüllungen wurden experimentell mit dem Pyknometerverfahren (Kapitel 4.5) bestimmt (Abbildung 5.19).

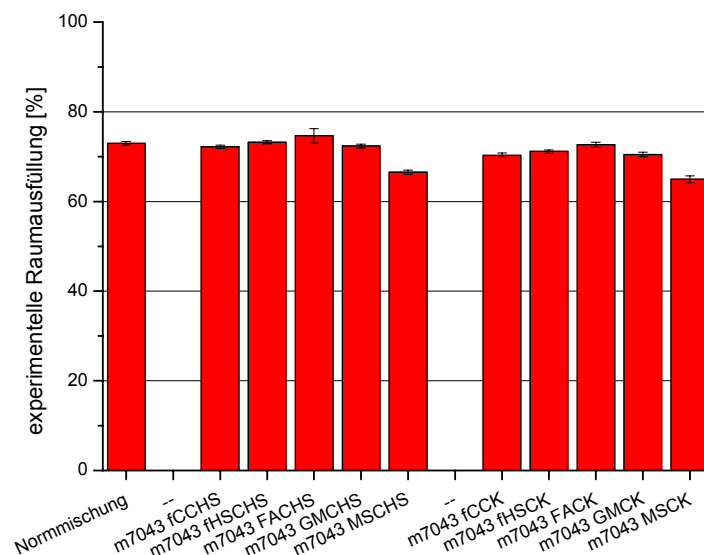


Abbildung 5.19: Raumausfüllungen der Mörtelserie m7043

Tabelle 5.7: Raumausfüllung der Mörtelserie m7043

Probe	Raumausfüllung [%]	Probe	Raumausfüllung [%]
Normmischung	72,96±0,42		
m7043 fCCHS	72,18±0,39	m7043 fCCK	70,30±0,49
m7043 fHSCHS	73,19±0,36	m7043 fHSCK	71,13±0,38
m7043 FACHS	74,64±1,6	m7043 FACK	72,67±0,55
m7043 GMCHS	72,37±0,42	m7043 GMCK	70,46±0,49
m7043 MSCHS	66,53±0,48	m7043 MSCK	64,94±0,75

Die Probenzusammensetzung lässt sich aus der Bezeichnung ablesen: Die Probe m7043 fCCHS beispielsweise folgt der allgemeinen Zusammensetzung, wie sie in Abbildung 5.18 beschrieben ist, und enthält als Feinststoff fC (Feinstzement), einen Zement mittlerer Fraktion C (C10-63µm) und als grobe Bindemittelkomponente HS (Hüttensand 125-250µm).

Die experimentellen Raumausfüllungen der m7043-Serie liegen etwa im Bereich der Normmischung. Mischungen, die Hüttensandgries enthalten, weisen etwa 3% höhere Raumausfüllungen auf als solche, die Klinkergries enthalten. Die Feinstkomponente hat auch bei Mörtelmischungen noch einen deutlichen Einfluss auf die Gesamtraumausfüllung: Mit Flugasche, die sowohl als Einzelkomponente (Abbildung 5.4) als auch bei Bindemittelsystemen (Abbildung 5.19) die höchsten Raumausfüllungen erreicht, lassen sich Mörtel erzeugen, die eine etwa 10% höhere Raumausfüllung haben, als mikrosilikahaltige Mörtel gleicher Korngrößenverteilung. Feinstzement und Glasmehl weisen ähnliche geringe Raumausfüllungen auf (30,42±0,41% und 31,52±0,22%). Die entsprechenden Mörtel zeigen ebenfalls eher geringe Raumausfüllungen, die einander ähnlich sind. Der verwendete Feinststoff, der in diesen Mischungen nur zu 5,5% enthalten ist, hat also auf Grund seiner Agglomerationsneigung eine erhebliche Auswirkung auf die Gesamtraumausfüllung des Mörtelsystems.

## 5.6 Druckfestigkeiten

Die Druckfestigkeitsbestimmungen wurden an Kleinmörtelprismen (Kapitel 4.8) entsprechend Kapitel 4.10 durchgeführt.

### 5.6.1 Festigkeitsentwicklung von Referenzprismen

Zunächst wurden als Referenz drei Mörtel nach DIN EN 196-1 [NORM 95] hergestellt. Es wurden also Zement, Normsand und Wasser im Verhältnis 1:3:0,5 vermischt. Verwendet wurden ein CEM I 32,5 R, ein CEM I 52,5 R und ein CEM III/B 32,5 N. Der CEM I 32,5 R-Normmörtel wurde in Form von Kleinmörtelprismen (Referenz CEM I 32,5 R kl) hergestellt, die beiden anderen auch als Normmörtelprismen nach DIN EN 196-1 [NORM 95]. Abbildung 5.20 zeigt die Druckfestigkeiten nach 2 (schwarz), 7 (rot) und 28 (blau) Tagen.

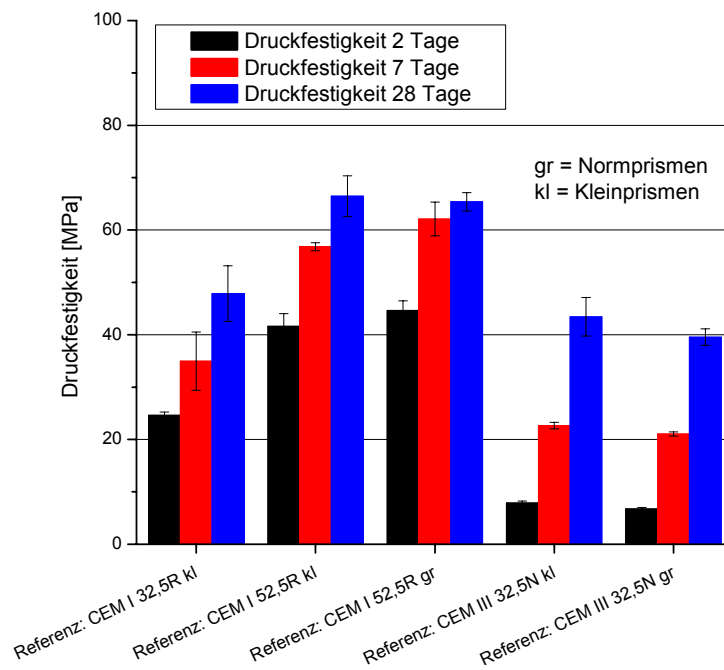


Abbildung 5.20: Druckfestigkeiten der Referenzprismen

Tabelle 5.8: Druckfestigkeiten der Referenzprismen

	Festigkeit [MPa]		
	2d	7d	28d
Referenz: CEM I 32,5 R klein	24,62±0,62	34,98±5,56	47,86±5,33
Referenz: CEM I 52,5 R klein	41,62±2,41	56,81±0,76	66,46±3,92
Referenz: CEM I 52,5 R groß	44,63±1,84	62,12±3,23	65,37±1,76
Referenz: CEM III 32,5 N klein	7,86±0,40	22,65±0,65	43,42±3,70
Referenz: CEM III 32,5 N groß	6,73±0,28	21,05±0,40	39,57±1,57

Die Abbildung zeigt, dass die Verwendung von Kleinmörtelprismen ohne weiteres zulässig ist. Die Festigkeiten von Klein- und Normprismen unterscheiden sich zu den 2- und 28 Tageprüfterminen nur minimal. Die Festigkeitsentwicklung der drei Mörtel verlief erwartungsgemäß: Der CEM I 52,5 R weist sowohl eine hohe Frühfestigkeit ( $>20\text{MPa}$  nach 2 Tagen) als auch eine hohe Normfestigkeit ( $>52,5\text{MPa}$  nach 28 Tagen) auf. Die genormte Festigkeit  $>32,5\text{MPa}$  nach 28 Tagen wird auch von den beiden anderen Mörteln erreicht. Die Frühfestigkeiten sind deutlich geringer.

### 5.6.2 28-Tage-Druckfestigkeiten der m7043-Serie

Um die Eignung der simulativ ermittelten Korngrößenverteilungen hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung beurteilen zu können, wurden zunächst einige 28-Tage-Kleinprismen hergestellt. Hierbei wurden die Mischungen aus Tabelle 5.7 mit einer Raumausfüllung  $>70\%$  verwendet. Die 28-Tage-Festigkeiten zeigen Abbildung 5.21 und Tabelle 5.9:

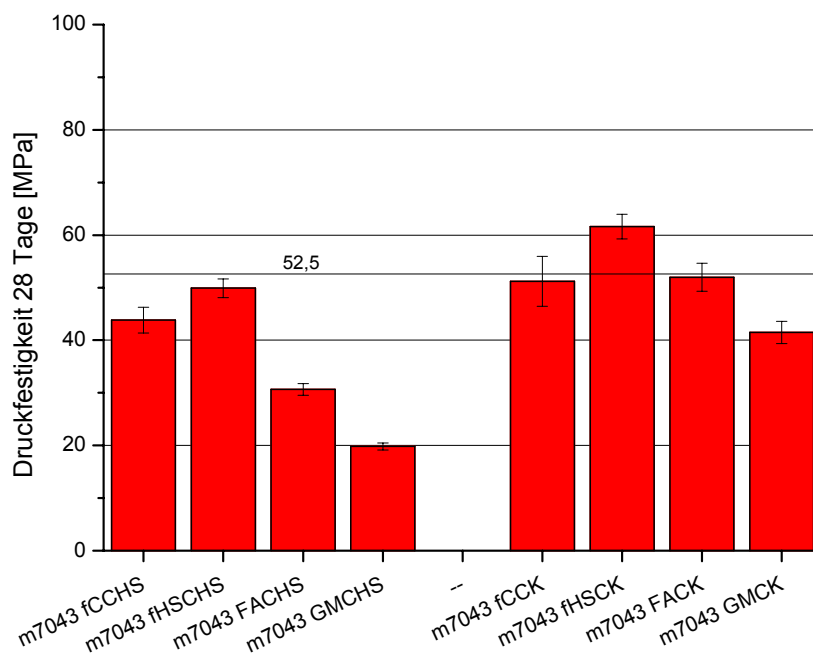


Abbildung 5.21: Druckfestigkeiten der m7043-Serie



Tabelle 5.9: Druckfestigkeiten der m7043-Serie

Probe	Klinkeranteil im Bindemittel [%]	Druckfestigkeit nach 28 Tagen [MPa]	Probe	Klinkeranteil im Bindemittel [%]	Druckfestigkeit nach 28 Tagen [MPa]
m7043 fCCHS	44,44	43,84±2,45	m7043 fCCK	100	51,19±4,76
m7043 fHSCHS	33,33	49,89±1,78	m7043 fHSCK	88,88	61,61±2,31
m7043 FACHS	33,33	30,67±1,09	m7043 FACK	88,88	51,99±2,64
m7043 GMCHS	33,33	19,82±0,69	m7043 GMCK	88,88	41,47±2,11

Besteht der Grobanteil des Bindemittels aus Klinker (rechts im Diagramm), sind höhere Festigkeiten erreichbar als mit grobem Hüttensand. Dennoch sind die erreichten Festigkeiten im Vergleich zu den Normprismen aus Abbildung 5.20 gering. Festigkeiten über 50 MPa lassen sich bei dieser Korngrößenverteilung ausschließlich mit grobem Klinker erreichen. Des Weiteren fällt auf, dass die puzzolanischen Komponenten Flugasche und Glasmehl bei der Verwendung von grobem Hüttensand statt Klinker einen höheren Festigkeitsverlust aufweisen als die hydraulischen bzw. latent-hydraulischen Materialien. Die geringste Festigkeitseinbuße verzeichnet die Probe fCCHS gegenüber der Klinkerhaltigen Probe fCCK mit etwa 14%. Mörtel mit Flugasche weisen einen Verlust von 41%, Mörtel mit Glasmehl sogar 52% auf. Dieser Effekt lässt sich mit dem Zusammenwirken der puzzolanischen Komponenten mit Hüttensand erklären: Hüttensand benötigt zur schnelleren Festigkeitsentwicklung  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das bei der Umwandlung der Klinkerphasen in Hydratphasen entsteht (Kapitel 3.7.2). Die puzzolanischen Komponenten entwickeln Hydratphasen ausschließlich, wenn  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zur Verfügung steht (Kapitel 3.7.3). Folglich konkurrieren beide Komponenten um Calciumhydroxid. Die Festigkeitsentwicklung wird entsprechend behindert.

## 5.7 Entwicklung der x/11-Serie

Sowohl die Simulation nach Raschdorf als auch die Experimente (Kapitel 5.5) haben gezeigt, dass mit Ausfallkörnungen bessere Raumausfüllungen und damit geringere Wasseransprüche erreicht werden können. Ausfallkörnungen sind dann besonders sinnvoll, wenn sie sich um eine Fullerkurve mit  $n=0,45$  herumlegen. Allerdings genügen die erreichten Festigkeiten der m7043-Serie (Kapitel 5.6.2) nicht den geforderten Ansprüchen. Grund dafür

ist, dass der verwendete Grobanteil nicht reaktiv genug ist, um nach 28 Tagen bereits akzeptable Festigkeiten zu bringen. Es musste also eine neue Mörtelzusammensetzung entwickelt werden, deren Grobanteil zu kleineren Korngrenzen hin verschoben ist. Hierzu wurde statt der Verteilung von 125-250µm die Kornfraktion 63-125µm gewählt. Um auch weiterhin eine Mischungslücke zur mittleren Bindemittelfraktion zu gewährleisten, wurde die Zementfraktion 10-63µm durch die Fraktion 10-36µm ersetzt. Auch die Sandanteile wurden entsprechend der Erkenntnis, dass Ausfallkörnungen günstig sind, gewählt. Die Anteile der einzelnen Fraktionen wurden so gewählt, dass sich eine Stufenfunktion um die Fullerkurve ergibt:

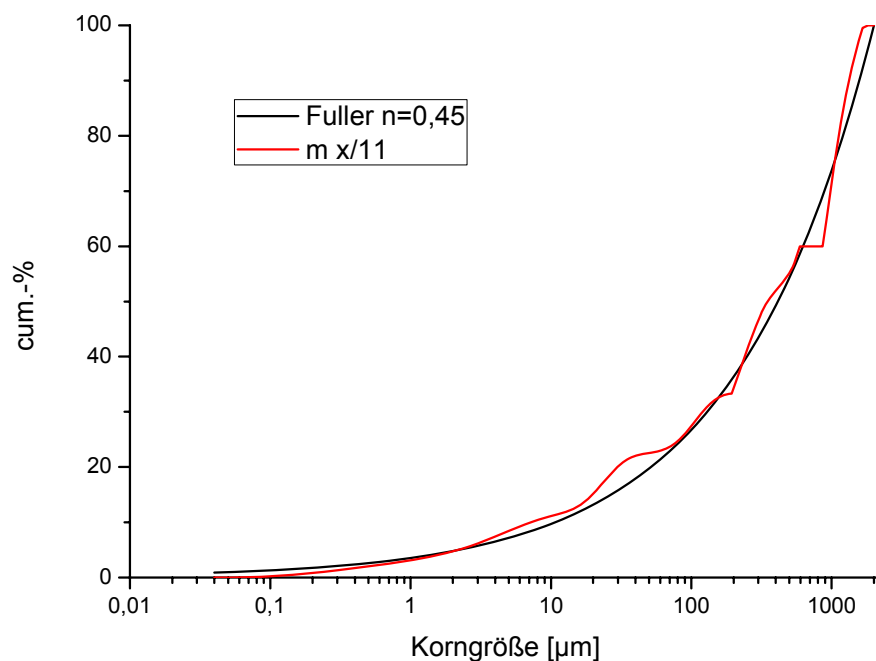


Abbildung 5.22: Korngrößenverteilung der mx/11-Serie

Diese Mörtelserie wird mit m x/11 bezeichnet, da sich der Bindemittelanteil aus 3/11 Feinstmaterial, 4/11 der Zementfraktion 10-36µm und 4/11 der groben Fraktion 63-125µm zusammensetzt. Analog zur Abbildung 5.18 kann die Komponenten- und Korngrößenverteilung folgendermaßen dargestellt werden:

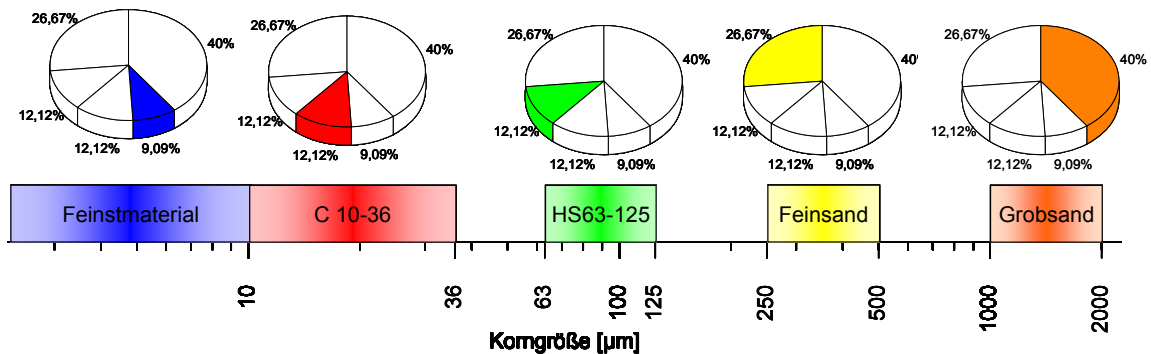
**Mörtelserie x/11**

Abbildung 5.23: Darstellung der m x/11-Serie

Die Kreisdiagramme zeigen wieder den Anteil der jeweiligen Fraktion an der Gesamtmischung, auf der Ordinate ist dargestellt, in welchem Korngrößenbereich sich die Fraktionen befinden. Die Korngrößenverteilung weist bei dieser Verteilung vier Ausfallkörnungen auf: zwischen 1000 und 500µm, zwischen 250 und 125µm, zwischen 63 und 36µm und eine weniger deutlich ausgeprägte Mischungslücke zwischen dem Feinstmaterial und dem Zementanteil 10-36µm. Insgesamt ist sowohl der Feinanteil dieser Verteilung als auch der Anteil an Grobsand sehr viel höher als in der m7043-Serie (Abbildung 5.18). Der Anteil der mittleren Zementfraktion ist geringer, aber auf Grund der engeren Korngrößenverteilung reaktiver (vgl. Kapitel 3.7.1)

**5.7.1 Raumausfüllungen der Mörtel x/11-Serie**

Die Mörtel der x/11-Serie wurden nach der Korngrößenverteilung aus Abbildung 5.23 zusammengesetzt. Hierzu wurden alle in Tabelle 5.2 beschriebenen Feinststoffe, die Zementfraktion 10-36µm sowie Klinker bzw. Hüttensand der Korngröße 63-125µm verwendet. Die Raumausfüllungen wurden nach dem Pyknometerverfahren (Kapitel 4.5) ermittelt.

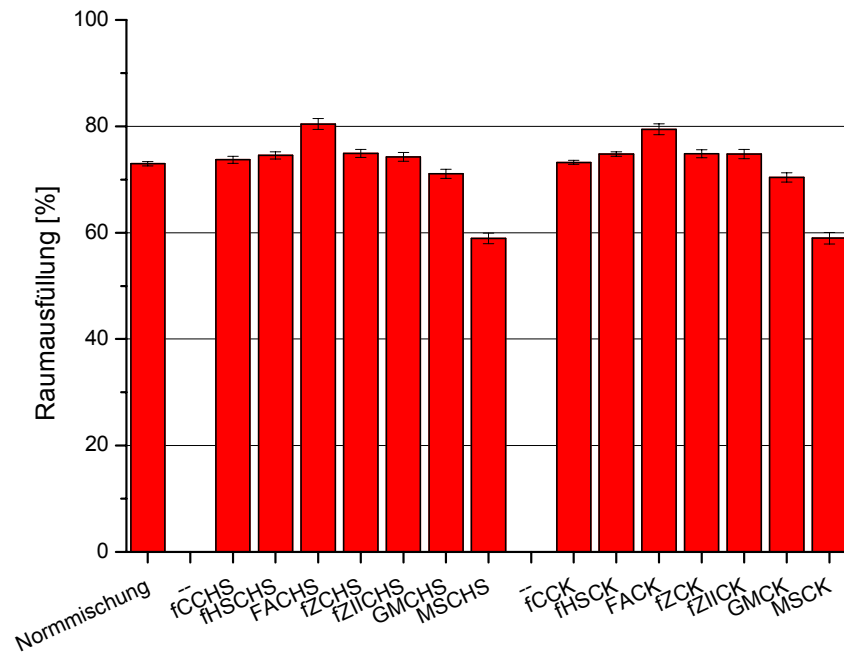


Abbildung 5.24: Raumausfüllungen der m x/11-Serie

Tabelle 5.10: Raumausfüllungen der m x/11-Serie

Probe	Raumausfüllung [%]	Probe	Raumausfüllung [%]
Normmischung	72,96±0,42		
m x/11 fCCHS	73,71±0,67	m x/11 fCCK	73,23±0,38
m x/11 fHSCHS	74,52±0,67	m x/11 fHSCK	74,77±0,73
m x/11 FACHS	80,42±1,01	m x/11 FACK	79,42±1,04
m x/11 fZCHS	74,91±0,77	m x/11 fZCK	74,84±0,76
m x/11 fZIICHS	74,27±0,82	m x/11 fZIICK	74,77±0,87
m x/11 GMCHS	71,08±0,85	m x/11 GMCK	70,37±0,88
m x/11 MSCHS	58,92±0,99	m x/11 MSCK	58,97±1,08

Zum Vergleich ist auch hier wieder eine Normmörtelmischung mit CEM I 32,5 R dargestellt. Der mittlere Bereich des Diagramms zeigt die Raumausfüllungen der Mörtel, die groben Hüttensand enthalten, der rechte Bereich alle klinkerhaltigen Mörtel. Die Packungsdichten dieser Mörtelserie sind fast durchgängig höher als die der m7043-Serie (vgl. Abbildung 5.19), was zum Einen auf den insgesamt etwas höheren Anteil an Grobsand und vor allem auf den höheren Anteil des Feinststoffes innerhalb der Bindemittelkomponente zurückzuführen ist.

Die höchsten Raumaufüllungen von etwa 80% können auch hier mit dem Feinststoff Flugasche erzielt werden. Glasmehl und insbesondere Mikrosilika wirken sich auf Grund ihrer hohen Agglomerationsneigung auch in dieser Mörtelserie negativ auf die Raumaufüllung aus. Entsprechend waren bei diesen beiden Stoffen auch die Packungsdichten der m7043-Serie höher, da bei letzterer weniger Feinstmaterial enthalten ist.

### **5.7.2    *Druckfestigkeitsentwicklung der x/11-Mörtelserie***

Die Kleinmörtelprismen für die Festigkeitsuntersuchungen wurden nach Kapitel 4.8 hergestellt. Die zu verwendende Anmachwassermenge wurde aus der Raumaufüllung (Abbildung 5.24) nach Gleichung 3.15 berechnet. Ausnahmen bildeten die mikrosilikahaltigen Proben. Auf Grund der in Kapitel 5.3 diskutierten Problematik, dass Mikrosilika in Gegenwart von Wasser deutlich höhere Raumaufüllungen zeigt als im Trockenen, wurden hier die Raumaufüllungen nach Punkte zu Grunde gelegt. Diese betrugen  $70,35 \pm 1,21\%$  für die hüttensandhaltige Probe und  $68,42 \pm 1,29\%$  für die Probe mit grobem Klinker. Es wurden alle in Abbildung 5.24 dargestellten Mörtelsysteme verwendet und jeweils Proben für die 2-, 7- und 28-Tage-Festigkeitsprüfung hergestellt. Die erreichten Druckfestigkeiten zeigen Abbildung 5.25 und Tabelle 5.11:

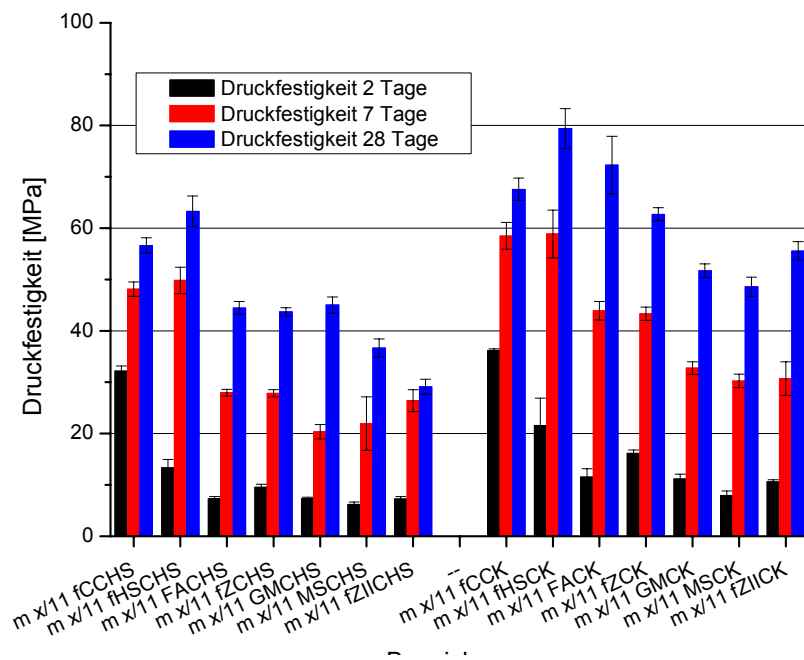


Abbildung 5.25: Festigkeitsentwicklung der m x/11- Serie

Tabelle 5.11: Festigkeitsentwicklung der m x/11-Serie

		Festigkeit [MPa]					Festigkeit [MPa]		
	KAB	2d	7d	28d		KAB	2d	7d	28d
m x/11 fCCHS	63,63	32,15± 0,99	48,12± 1,39	56,64± 1,51	m x/11 fCCK	100	36,19± 0,32	58,49± 2,59	67,55± 2,19
m x/11 fHSCHS	36,36	13,34± 1,64	49,83± 2,57	63,27± 2,99	m x/11 fHSCK	72,72	21,59± 4,33	58,87± 4,64	79,39± 3,89
m x/11 FACHS	36,36	7,28± 0,42	27,96± 0,64	44,46± 1,26	m x/11 FACK	72,72	11,53± 1,61	43,92± 1,79	72,30± 5,61
m x/11 fZCHS	36,36	9,53± 0,56	27,82± 0,69	43,67± 0,80	m x/11 fZCK	72,72	16,16± 0,61	43,34± 1,27	62,7± 1,26
m x/11 GMCHS	36,36	7,33± 0,27	20,34± 1,41	45,01± 1,57	m x/11 GMCK	72,72	11,14± 0,95	32,75± 1,22	51,70± 1,31
m x/11 MSCHS	36,36	6,18± 0,46	21,94± 5,19	36,65± 1,76	m x/11 MSCK	72,72	7,96± 0,85	30,25± 1,32	48,61± 1,88
m x/11 fZLICHs	36,36	7,26± 0,46	26,41± 2,14	29,13± 1,45	m x/11 fZLICK	72,72	10,56± 0,45	30,69± 3,29	55,58± 1,77

KAB: Klinkeranteil im Bindemittel [%]

Die 2-Tage-Druckfestigkeiten sind schwarz dargestellt, die 7-Tage-Festigkeiten rot und die Festigkeiten nach 28 Tagen blau. Links in Abbildung 5.25 befinden sich alle Proben, die groben Hüttensand enthalten, rechts diejenigen, die stattdessen mit Klinker hergestellt wurden. Auch hier zeigt sich wieder, dass letztere höhere Festigkeiten zu allen Prüfterminen aufweisen. Wie schon bei den Mörtelproben mit einem größeren Hüttensand- bzw.

Klinkeranteil (125-250µm statt hier 63-125µm; vgl. Abbildung 5.21) führt auch hier das Zusammenwirken puzzolanischer Komponenten (Flugasche, Glas- und Ziegelmehle) mit dem latenthdraulischen Hüttensand zu einem negativen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung. Bei Proben, die Feinstzement oder Feinsthüttensand enthalten, beträgt der Festigkeitsverlust bei der Substitution von grobem Klinker durch Hüttensand weniger als 20%. Eine Ausnahme bildet die Probe m x/11 fHSCHS, bei der der Frühfestigkeitsverlust 38% beträgt. Dieser Effekt kann aber auf die in Kapitel 3.7.2 beschriebene frühe Gelbildung des Hüttensandes zurückgeführt werden. Die Verwendung puzzolanischer Komponenten in Kombination mit grobem Hüttensand verursacht einen Festigkeitsabfall um 30 bis 48%. Eine Ausnahme bildet die glasmehlhaltige Probe nach 28 Tagen: Hier beträgt der Verlust lediglich 12%. Dieser Effekt kann mit dem hohen Alkaligehalt des Glasmehls (Tabelle 5.4) erklärt werden. Hüttensand lässt sich nicht nur über Calciumhydroxid sondern auch über Alkalien zur Bildung von CSH-Phasen anregen (Kapitel 3.7.2). Diese Anregung ist allerdings gleichzeitig auch gelfördernder, so dass eine effektive Festigkeitserhöhung erst nach einer gewissen Zeit zum Tragen kommt. Bei dieser Anregung ist auch die Reaktivität des Hüttensandes von entscheidender Bedeutung als bei der Anregung durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Entsprechend wirkt sich die alkalische Anregung nach 28 Tagen bei der Probe, die Hüttensand der Korngröße 63-125µm enthält aus. Bei einer Korngröße von 125-250µm (Abbildung 5.21) kam dieser Effekt noch nicht zum Tragen.

Weiterhin fällt auf, dass Ziegelmehl II insbesondere im Zusammenwirken mit grobem Hüttensand deutlich schlechtere 28-Tage-Festigkeitswerte erreicht als Ziegelmehl I (29MPa statt 43MPa). Die chemische Zusammensetzung der beiden Ziegelmehle ist sehr ähnlich (Tabelle 5.4). Die Untersuchung beider Proben mittels Röntgenbeugungsanalyse (Riedfeldanalyse) ergab jedoch, dass fZ zu ca. 50% amorph ist, während fZII nur etwa 2,2% amorphen Anteil besitzt. Wie in Kapitel 3.7.3 beschrieben wurde, ist der amorphe Anteil bei puzzolanischen Komponenten von entscheidender Bedeutung für deren Festigkeitsbeitrag. Entsprechend führt Ziegelmehl I zu höheren Festigkeiten.

Die erreichten Festigkeiten nach 7 und 28 Tagen sind bei dieser Serie insgesamt deutlich höher und befinden sich auch bei Substitution von grobem Klinker durch Hüttensand bereits in der Nähe der Anforderungen eines Hochleistungszementes (28 Tage Druckfestigkeit >52,5MPa). Problematisch ist jedoch die Frühfestigkeit. Diese entspricht ausschließlich bei der Verwendung von Feinstzement den Anforderungen (2 Tage Druckfestigkeit >20MPa).

### Druckfestigkeitsentwicklung der x/11-Mörtelserie mit vier Bindemittelkomponenten

Betrachtet man die Raumausfüllungen der Mörtelsysteme (Abbildung 5.24) und bezieht die Festigkeitsentwicklung der Serie m x/11 sowie die Forderung nach möglichst hoher Klinkersubstitution mit ein, so erscheint ein 4-Komponenten-Bindemittel statt der bisher untersuchten 3-Komponenten-Systeme zielführend: Hohe Raumausfüllungen werden durch den Zusatz von Flugasche gewährleistet. Um den Festigkeitsanforderungen nach 2 und 28 Tagen zu genügen, muss zusätzlich zur mittleren Zementfraktion entweder die Grob- oder die Feinstfraktion ebenfalls Klinker enthalten. Unter diesen Gesichtspunkten wurden folgende Mörtelsysteme untersucht:

m x/11 fHSC_K/HS	Zusammensetzung nach Abbildung 5.23, wobei der Grobanteil jeweils zur Hälfte aus Klinker und Hüttensand besteht (RA = 75%)
m x/11 fHS/fC_CHS	Zusammensetzung nach Abbildung 5.23, wobei der Feinanteil jeweils zur Hälfte aus Zement und Hüttensand besteht (RA = 74,5%)
m x/11 FA/fC_CHS	Zusammensetzung nach Abbildung 5.23, wobei der Feinanteil jeweils zur Hälfte aus Zement und Flugasche besteht (RA = 77,5%)
m x/11 FA/fHS_CHS	Zusammensetzung nach Abbildung 5.23, wobei der Feinanteil jeweils zur Hälfte aus Flugasche und Hüttensand besteht (RA = 78,5%)

Die Probekörper wurden wie in Kapitel 5.7.2 beschrieben hergestellt. Die Festigkeit wurde nach 2, 7 und 28 Tagen geprüft.



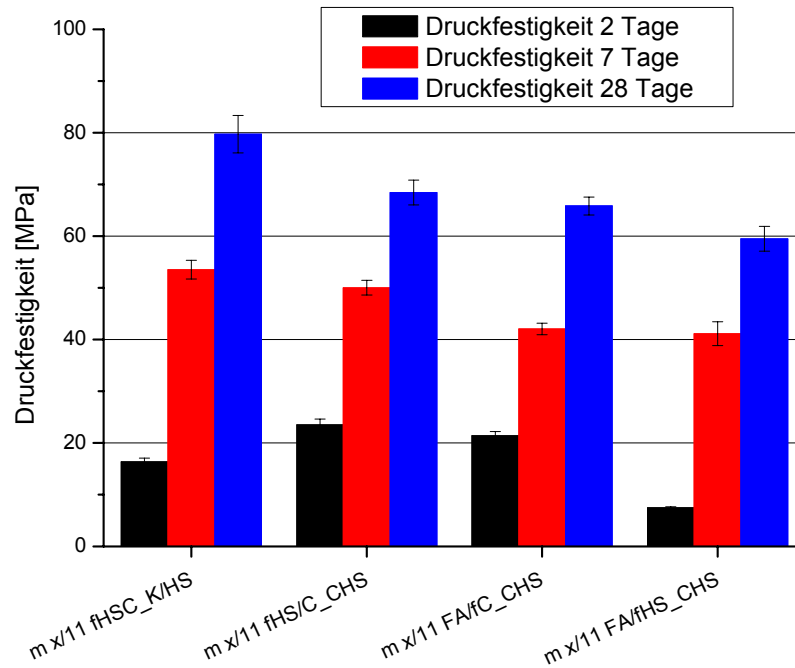


Abbildung 5.26: Festigkeitsentwicklung der m x/11-Serie mit 4-Komponentenbindemitteln

Tabelle 5.12: Festigkeitsentwicklung der m x/11-Serie mit 4-Komponentenbindemitteln

		Festigkeit [MPa]		
	KAB	2d	7d	28d
m x/11 fHSC_K/HS	54,54	16,40±0,65	53,50±1,81	79,70±3,65
m x/11 fHS/fC_CHS	50	23,51±1,12	50,02±1,41	68,42±2,41
m x/11 FA/fC_CHS	50	21,41±0,82	42,06±1,11	65,84±1,72
m x/11 FA/fHS_CHS	36,36	7,46±0,22	41,13±2,30	59,50±2,40

KAB: Klinkeranteil im Bindemittel [%]

Bei der Probe mit Flugasche und Feinsthüttensand (m x/11 FA/fHS\_CHS) kommen zwei bereits beschriebene Effekte zum Tragen, die zu einer verminderten Frühfestigkeit führen: Zum Einen handelt es sich um die Gelbildung des Hüttensandes (Kapitel 3.7.2), zum Anderen um die Konkurrenz der beiden Feinststoffe um das Calciumhydroxid (Kapitel 5.6.2). Die geforderte Frühfestigkeit von mehr als 20 MPa nach 2 Tagen wird von den Mörteln m x/11 fHS/fC\_CHS und m x/11 FA/fC\_CHS erreicht. Die Spätfestigkeit dieser beiden Mörtelsysteme ist mit 68MPa bzw. 65MPa praktisch identisch mit der der CEM I 52,5 R-Referenzprismen (65 bis 66MPa; Abbildung 5.20). Der Klinkergehalt der beiden Bindemittelsysteme beträgt 50%, wobei nur etwa 15% auf Korngrößen kleiner 10µm gemahlen werden müssen. Dieser Anteil, der mit hohem energetischen Mahlaufwand

verbunden ist [LOC 00], beträgt beim CEM I 52,5 R etwa 60%. Die Flugasche, die beim m x/11 FA/fC\_CHS ebenfalls etwa 15% des Anteils kleiner 10µm ausmacht, wird nicht auf diese Korngrößen gemahlen sondern aus dem hohen Angebot an Kraftwerksaschen ausgesichtet. Der dafür benötigte Energieaufwand ist deutlich geringer. [MAI 04]

Das Mörtelsystem m x/11 FA/fC\_CHS zeigt, dass es möglich ist, einen Hochleistungszement mit niedrigem Klinkeranteil und geringerem Mahlenergieaufwand zu erzeugen. Möglich wird dies durch eine Optimierung der Korngrößenverteilung hinsichtlich der Raumausfüllung und einer Optimierung der Komponentenverteilung auf verschiedene Korngrößenbereiche.

## 5.8 Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und dynamischem E-Modul

Wie in Kapitel 3.10 beschrieben, besteht zwischen dem dynamischen E-Modul und der Druckfestigkeit eines Werkstoffes ein empirischer Zusammenhang (Gleichung 3.23). Die Parameter dieser Gleichung sind jedoch nicht gesichert. Um zu prüfen, ob bei zukünftigen Untersuchungen zerstörungsfreie Methoden zur Bestimmung der Druckfestigkeit eingesetzt werden können, wurden parallel zu allen Festigkeitsprüfungen auch die dynamischen E-Moduli bestimmt. Hierzu wurde das in Kapitel 4.9 beschriebene Verfahren eingesetzt. Der E-Modul eines Prüfkörpers wurde direkt vor der zerstörenden Prüfung gemessen. In Abbildung 5.27 sind die Druckfestigkeiten den entsprechenden E-Moduli gegenübergestellt.

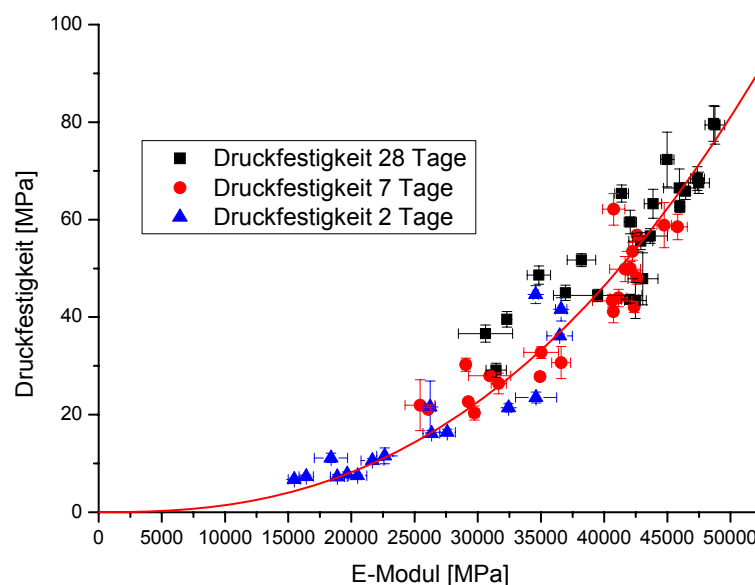


Abbildung 5.27: Zusammenhang zwischen E-Modul und Festigkeit

Blau dargestellt sind die E-Moduli und Festigkeiten nach 2 Tagen. Die 7-Tage-Werte sind rot gekennzeichnet, die Werte nach 28 Tagen schwarz. Es lässt sich eine Funktion berechnen, die dem in Kapitel 3.10 beschriebenen empirischen Zusammenhang zwischen E-Modul und Festigkeit folgt:

$$E_{dyn}[MPa] = 1,45 \times 10^{-10} \times (1 + \sigma[MPa])^{2,5} \quad (5.1)$$

Gleichung 5.1 ist geeignet, die Druckfestigkeit mittels der zerstörungsfreien Resonanzfrequenzmessung abzuschätzen. Die deutliche Abweichung einiger Messerwert von der eingezeichneten Funktion zeigt jedoch, dass die zerstörende Prüfung zur Beurteilung der Festigkeit nicht durch die beschriebene Methode ersetzt werden kann.

## 5.9 Zusammenhang zwischen Hydratationsgrad und Druckfestigkeit

Zur Beschreibung der Anmachwassermenge von Mörtelsystemen wird üblicher Weise ein Wasser/Zement-Wert angegeben. Bei den hier verwendeten Kompositbindemitteln erweist sich der Gebrauch dieses Wertes jedoch zunächst als schwierig, da besonders bei latenthdraulischen Komponenten im Grobanteil die Definition des Bindemittelanteils schwierig ist. Es ist also notwendig, den für die Festigkeitsentwicklung relevanten Bindemittelanteil zu definieren. Der Frage, welcher Bindemittelanteil relevant ist, wurde durch die Bestimmung des Hydratationsgrades nachgegangen. Hierzu wurde das in Kapitel 4.7 beschriebene Verfahren verwendet. Der Hydratationsgrad wird definiert als der auf Wasser zurück zu führende Gewichtsverlust einer hydratisierten und anschließend getrockneten Probe bezogen auf die maximale Wassermenge, die von Zement gebunden werden kann (Gleichung 4.7). Diese maximale Wassermenge wurde von Locher und Powers [POW 60]; [LOC 00] mit 0,21 bis 0,24g(H<sub>2</sub>O)/g(Bindemittel) angegeben (siehe Kapitel 3.8). Um zu überprüfen, ob mit der in Kapitel 4.7 beschriebenen Methoden ein Wert im angegebenen Bereich bestimmt werden kann, wurde der Hydratationsgrad der Probe fC gemessen. Die Probe fC bestand aus 100% Zement einer Korngröße kleiner 10µm. Es wurde die Annahme getroffen, dass diese Probe nach zwei Monaten Hydratation unter Wasser nahezu vollständig hydratisiert ist. Der gemessene Gewichtsverlust betrug 0,222g(H<sub>2</sub>O)/g(Bindemittel). Da dieser Wert im angegebenen Bereich liegt, wurde er für die weiteren Versuche als maximal bindbare Wassermenge definiert.

Der Hydratationsgrad hängt, wie in Kapitel 3.8 beschrieben, mit der Druckfestigkeit zusammen. Je höher die Parameter Hydrationsgrad des Bindemittels (HG) und Bindemittelanteil im Mörtel (BA) sind und je niedriger die verwendete Anmachwassermenge (AW) ist, desto höher wird die Druckfestigkeit des Mörtels. Trägt man den Term

$$HG \times \frac{BA}{AW} \quad (5.2)$$

gegen die 28-Tage-Druckfestigkeit auf, erhält man folgendes Diagramm:

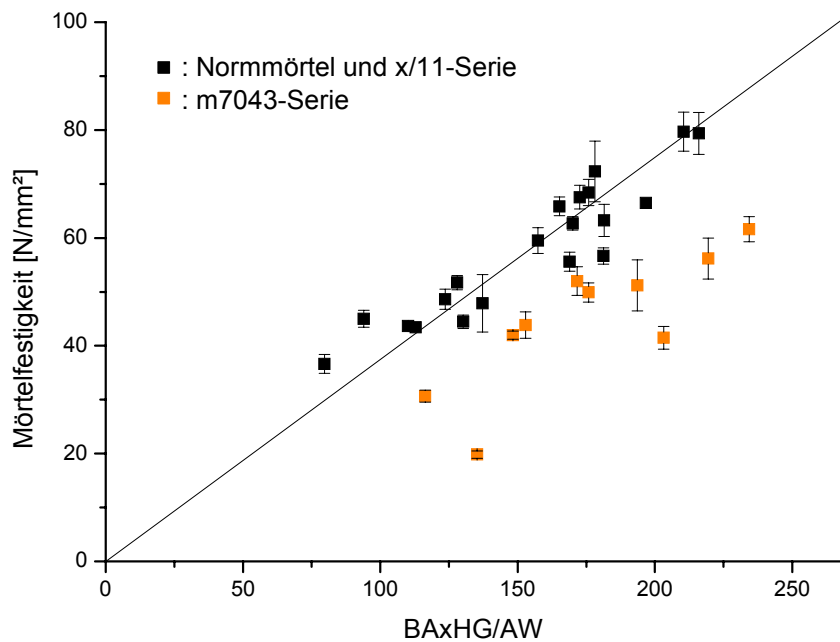


Abbildung 5.28: Zusammenhang zwischen Hydratationsgrad und Druckfestigkeit

Schwarz dargestellt sind die Normmörtel und die Mörtel der x/11-Serie, orange die der m7043-Serie. Die Mörtel der ersten beiden Gruppen befinden sich auf einer Geraden, die den Ursprung der Achsen schneidet. Beträgt der Bindemittelanteil oder der Hydratationsgrad Null oder geht die verwendete Anmachwassermenge gegen unendlich, so kann sich keine Festigkeit ausbilden. Die Mörtel der m7043-Serie befinden sich nicht auf dieser Geraden. Daraus folgt, dass der gröbere Hüttensand bzw. Klinker in diesem System nicht vollständig zum Bindemittel gezählt werden darf. Abbildung 5.29 zeigt die Korngrößenverteilungen der Bindemittel in der m7043- und der m x/11-Serie:

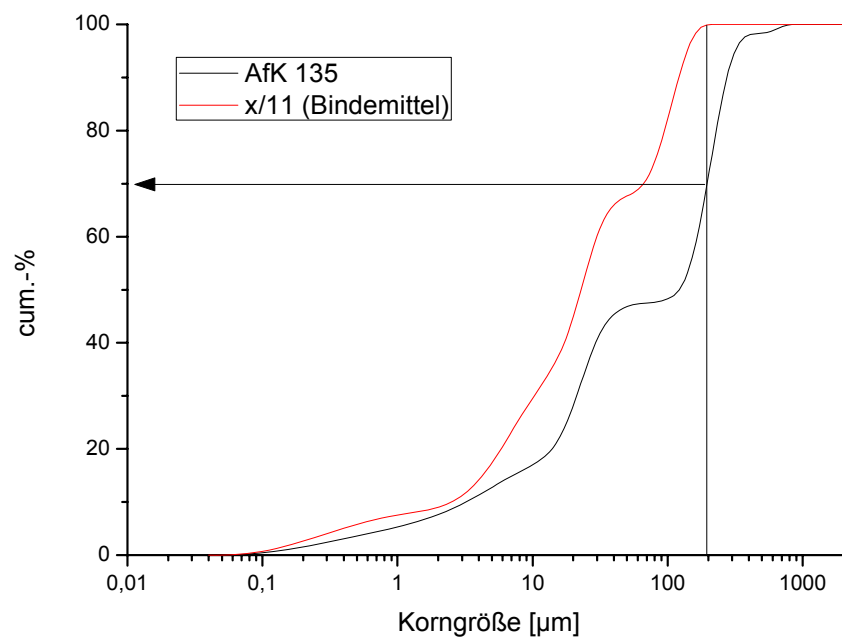


Abbildung 5.29: Korngrößenverteilungen der Bindemittel x/11 und AfK135

Da die Mörtel der m x/11-Serie in Abbildung 5.28 auf der eingezeichneten Ursprungsgeraden liegen, kann davon ausgegangen werden, dass das entsprechende Bindemittel nach 28 Tagen vollständig zur Festigkeitsentwicklung beiträgt. Die Korngröße, ab der Klinker- und Hüttensandpartikel nach 28 Tagen noch nicht zur Festigkeit beitragen, liegt nach Abbildung 5.29 bei etwa 200µm. Der Anteil des in der m7043-Serie verwendeten Bindemittels unterhalb dieser Korngröße beträgt etwa 70%.

Ersetzt man in Gleichung 5.2 den Bindemittelanteil BA durch den für die Festigkeit nach 28 Tagen relevanten Bindemittelanteil rBA, der sich im Fall der m7043-Serie zu  $0,7 \cdot BA$  ergibt, verändert sich Abbildung 5.28 zu Abbildung 5.30.

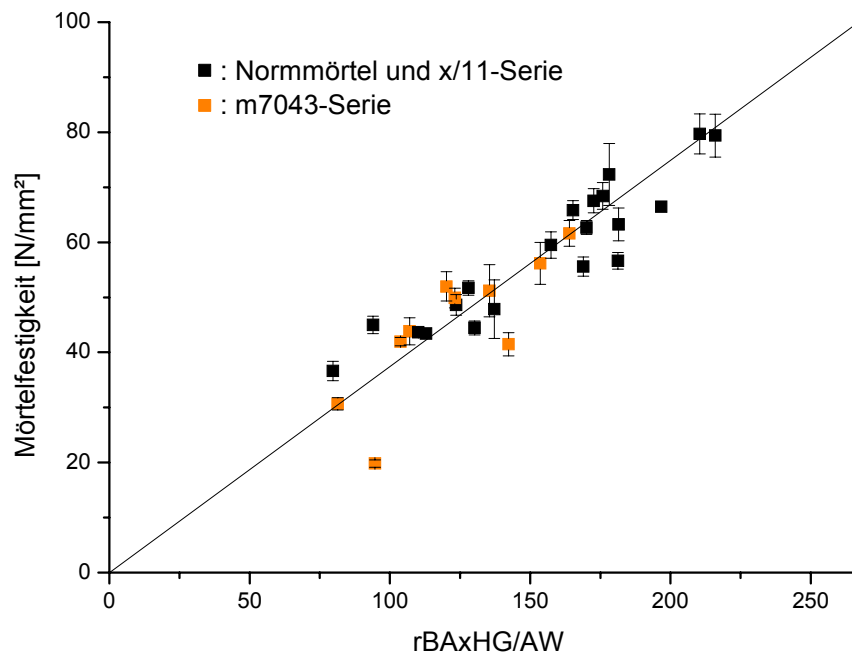


Abbildung 5.30: Zusammenhang zwischen Hydratationsgrad und Druckfestigkeit II

Die Abbildung zeigt, dass zwischen der Druckfestigkeit eines Mörtels und dem Term

$$rBA \times \frac{HG}{AW} \quad (5.3)$$

ein direkter Zusammenhang besteht. Daraus folgt, dass der Kehrwert von Gleichung 5.3 einen für alle klinkerbasierten Bindemittelsysteme gültigen hydratationsgradbezogenen Wasser/Bindemittel- Wert ergibt:

$$HWB = \frac{AW}{rBA \times HG} \left( \frac{\left( \frac{100}{RA} - 1 \right) \times \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_M}}{rBA \times HG} \right) \quad (5.4)$$

mit:

HWB: hydratationsgradbezogener Wasser/Bindemittel-Wert

AW: Anmachwassermenge [g(H<sub>2</sub>O) / g(Mörtel)]

rBA: festigkeitsrelevanter Bindemittelanteil im Mörtel

HG: Hydratationsgrad des Bindemittels

RA: Raumausfüllung der Mörtelmischung [%]

$\rho_{H_2O}$ : Dichte des Wassers

$\rho_M$ : Dichte des Mörtels

Der hydrationsgradbezogene Wasser/Bindemittel-Wert wird in g(Wasser) / g(hydratisiertes Bindemittel) angegeben.

Da die Gleichung 5.3 in linearem Zusammenhang zur Druckfestigkeit steht, muss Gleichung 5.4 einen reziproken Zusammenhang ergeben:

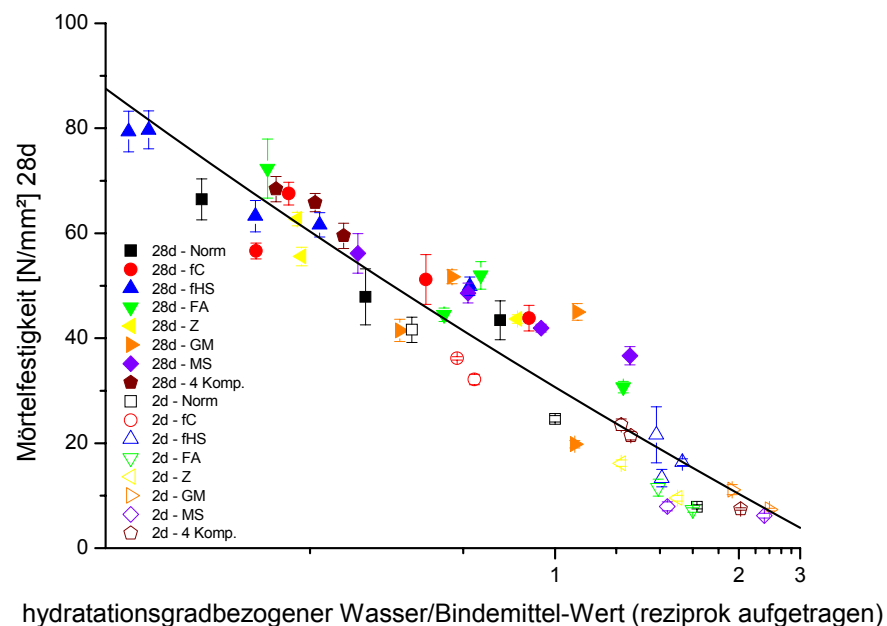


Abbildung 5.31: Zusammenhang zwischen Festigkeit und HWB – Wert

Dargestellt sind Festigkeiten nach 28 Tagen (volle Symbole) und nach 2 Tagen (leere Symbole). Des Weiteren sind die Werte nach der Feinstkomponente im jeweiligen Bindemittel farblich aufgeschlüsselt. Die Werte nach 2 Tagen liegen tendenziell eher unter der Kurve. Das heißt, der Hydrationsgrad ist höher als die daraus resultierende Festigkeit. Es wird also Wasser chemisch gebunden, aber nicht in CSH-Phasen umgesetzt. Dieser Effekt kann mit der von Wassing und Tigges beschriebenen Gelbildung erklärt werden (Kapitel 3.7.2, [WAS 08]). Puzzolane, die ebenfalls amorphe Kieselsäure enthalten, könnten ebenso wie Hüttensand zur Bildung von festigkeitsmindernden Silikahydrogelen in der Lage sein.

Im Gegensatz zum w/z-Wert ist der HWB-Wert zeitabhängig; er nimmt für ein Bindemittel nach unterschiedlichen Prüfterminen auch unterschiedliche Werte an. Der HWB-Wert lässt aber eine direkte Beurteilung des Bindemittels hinsichtlich seiner Festigkeitsentwicklung zu. Beträgt der HWB-Wert nach 2 Tagen höchstens 1,2, so ist mit einer Mörtelfestigkeit über 20MPa zu rechnen. 28-Tage-Festigkeiten größer 52,5MPa erfordern einen HWB-Wert kleiner 0,75 zum entsprechenden Prüftermin. Der Zusammenhang zwischen dem hydrationsgradbezogenen Wasser/Bindemittel-Wert und der Druckfestigkeit folgt nach Abbildung 5.31 mit einer Korrelationsgüte von 92,7% der empirischen Funktion:

$$\sigma[MPa] = \frac{36,54}{HWB - 0,07} - 8,6 \quad (5.5)$$

### 5.10 Porosität

In Kapitel 5.7.2 wurde gezeigt, dass man mit klinkerarmen Kompositbindemitteln Mörtel hoher Festigkeit erzeugen kann. Neben der Festigkeit ist aber auch die Dauerhaftigkeit ein wesentliches Gütemerkmal. In Kapitel 3.9 wurde beschrieben, dass die Dauerhaftigkeit bezüglich vieler Schadensmechanismen von der (Kapillar-)Porosität des Baustoffs abhängt. Ist die Kapillarporosität einer Probe gering, kann angenommen werden, dass sie dauerhaft ist. Die Kapillarporositäten der m x/11-Serie wurden mit der in Kapitel 4.11 beschriebenen Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt. Abbildung 5.32 stellt die nach 28 Tagen gemessenen Porositäten aller Mörtelproben dar, in Abbildung 5.33 sind die Porositäten auf die der Normmörtelprobe CEM I 52,5 R normiert.



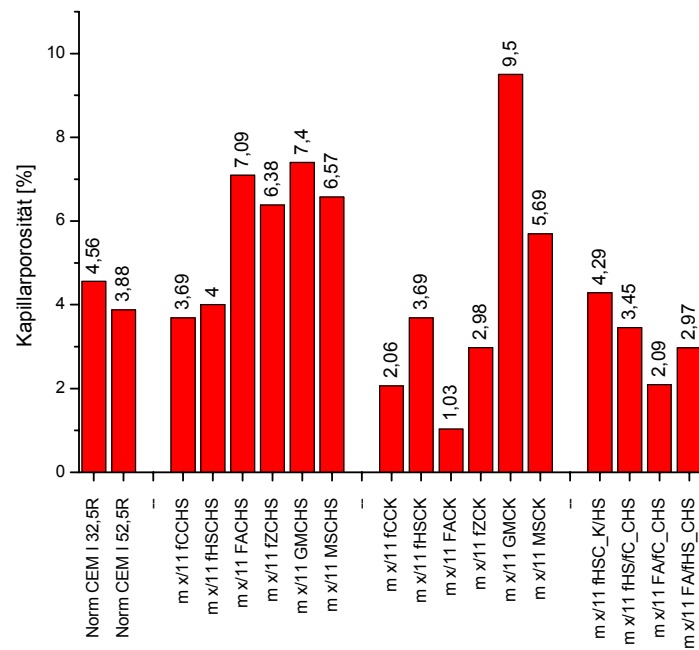


Abbildung 5.32: Kapillarporositäten der Mörtelproben nach 28 Tagen

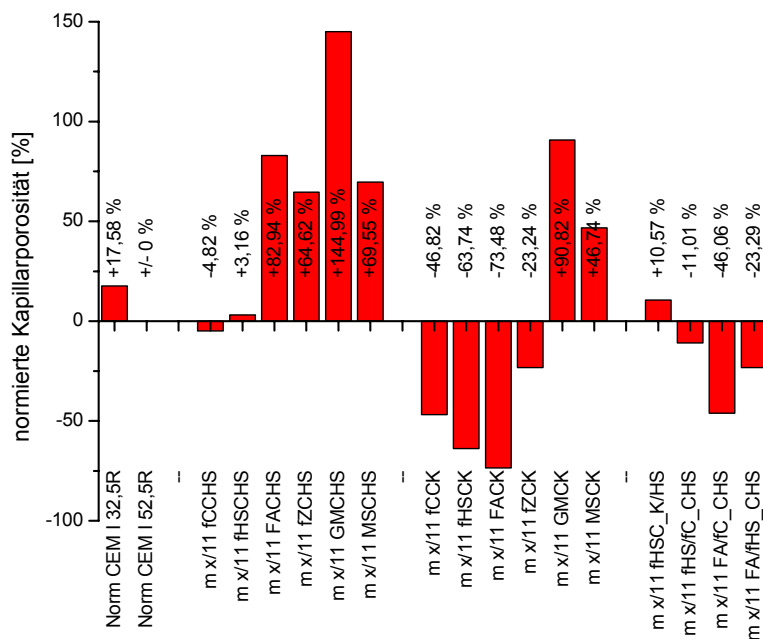


Abbildung 5.33: Auf Norm CEM I 52,5 R normierte Kapillarporositäten der Mörtelproben

Die Proben mit grobem Hüttensand weisen nach 28 Tagen noch deutlich höhere Porositäten als die Normproben auf. Diese Tatsache kann mit dem Hydratationsgrad erklärt werden. Nach 28 Tagen ist die Hydratation des groben Hüttensandes weit weniger fortgeschritten als die des groben Klinkers. Abbildung 5.34 zeigt den Zusammenhang zwischen dem nach Kapitel 4.7 bestimmten Hydratationsgrad und der normierten Kapillarporosität.

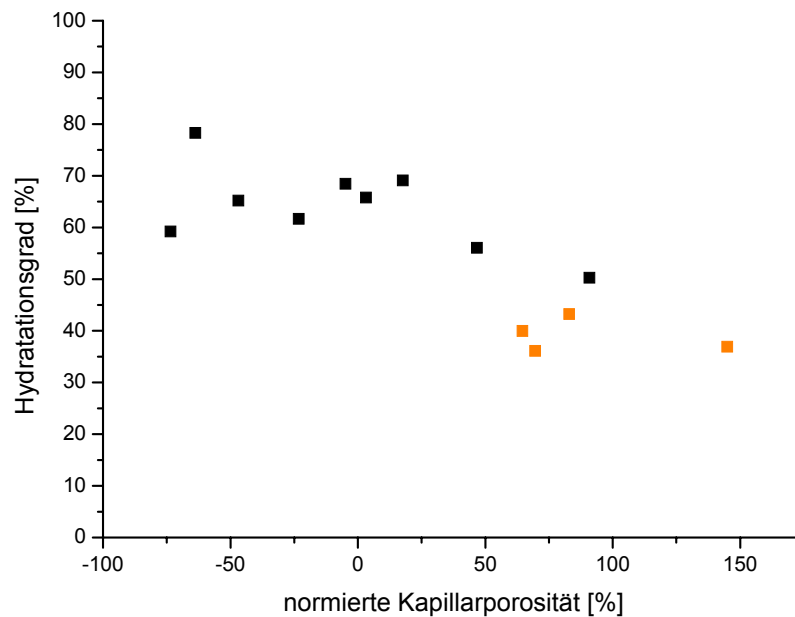


Abbildung 5.34: Zusammenhang zwischen normierter Kapillarporosität und Hydratationsgrad

Die Proben x/11FACHS bis x/11 MSCHS aus Abbildung 5.33 sind farblich markiert. Die Kapillarporen einer Probe werden erst mit fortschreitender Hydratation geschlossen. Zu einem späteren Prüftermin ist mit einem höheren Hydratationsgrad und damit auch mit einer geringeren Porosität dieser Proben zu rechnen. Nach 28 Tagen sind diese Proben auf Grund ihrer Kapillarporosität aber noch nicht als dauerhaft zu bezeichnen.

Die Mörtelproben mit einem 4-Komponentenbindemittel, die in Kapitel 5.7.3 schon positiv hinsichtlich ihrer Festigkeitsentwicklung aufgefallen sind, weisen auch sehr niedrige Porositäten auf. Besonders auffällig ist, dass mit Flugasche als Feinstkomponente die niedrigsten Porositäten erzielt werden können. Erklärt werden kann das mit der hohen Raumauffüllung und dem entsprechend geringen Wasseranspruch (Kapitel 5.7.1) dieser Proben. Setzt man die Porosität als Maßstab für die Dauerhaftigkeit, kann davon

ausgegangen werden, dass mit flugaschehaltigen 4-Komponentenbindemitteln sehr dauerhafte Baustoffe hergestellt werden können.

### 5.11 zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Mit dem Pyknometerverfahren (Kapitel 4.5) konnte eine Methode zur trockenen Bestimmung der Raumausfüllung entwickelt werden. Die Vorteile dieses Verfahrens sind die einfache und schnelle apparative Handhabbarkeit, die Reproduzierbarkeit des Verfahrens sowie die Wiederverwertbarkeit der Probe. Damit können auch mit vergleichsweise geringen Probemengen umfangreiche Testserien realisiert werden. Wie in Kapitel 5.3 gezeigt, ist dieses Verfahren mit anderen, bereits etablierten Methoden vergleichbar. Die mit dem Pyknometerverfahren ermittelten Raumausfüllungen können über Gleichung 3.15 in den Wasseranspruch der entsprechenden Partikelmischung umgerechnet werden. Es ist also möglich, eine Raumausfüllungsoptimierung von Bindemittel- oder Mörtelsystemen direkt in eine Minimierung des Wasseranspruchs und damit eine potentielle Festigkeitssteigerung umzusetzen.

Umfangreiche Untersuchungen zur Optimierung der Raumausfüllung haben sowohl experimentell (Kapitel 5.4, 5.5) als auch simulativ (Kapitel 5.5) gezeigt, dass eine Korngrößenverteilung gegebener Breite dann besonders hohe Raumausfüllungen erreicht, wenn

- sie mit Ausfallkörnungen aufgebaut ist,
- die entsprechenden Mischungslücken möglichst breit sind,
- die einzelnen Komponenten möglichst geringe Agglomerationsneigungen aufweisen und
- die Gesamtverteilung durch eine Treppenfunktion um eine Fullerkurve mit  $n=0,45$  beschrieben werden kann.

Diese Kriterien gelten sowohl für Bindemittel- (Kapitel 5.4) wie auch für Mörtelsysteme (Kapitel 5.5).

In weiteren Versuchsreihen (Kapitel 5.6.2 und 5.7.2) wurde der optimierten Korngrößenverteilung eine Komponentenverteilung überlagert, um den Einfluss verschiedener Klinkersubstitute und deren Kombination auf die Festigkeitsentwicklung zu untersuchen. Ziel war es, ein Bindemittel mit möglichst geringem Klinkeranteil und hoher Festigkeitsklasse (52,5) zu erzeugen. Es hat sich gezeigt, dass eine Kombination von puzzolanischen Feinstkomponenten und Hüttensand im Grobbereich des Bindemittels auf

Grund der chemischen Konkurrenz um das bei der Klinkerhydratation frei werdende Calciumhydroxid zu sehr geringen (Früh-)Festigkeiten führt (Kapitel 5.6.2). Verbesserungen konnten durch eine Verschiebung der Korngrößenverteilung des Grobanteils um eine Siebweite hin zu kleineren Korngrößen erreicht werden. Frühfestigkeiten über 20 MPa sind allerdings nur möglich, wenn auch im Feinstbereich zumindest teilweise Klinker enthalten ist. Ein hinsichtlich der Raumausfüllung und der Festigkeitsentwicklung optimiertes Bindemittel konnte aus vier Bindemittelkomponenten (Feinstzement, Feinstflugasche, mittlere Klinkerfraktion und grobe Hüttensandfraktion) erzeugt werden (Kapitel 5.7.3).

Anschließende Analysen der Mörtelporosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie (Kapitel 5.10) haben gezeigt, dass dieses Bindemittel eine um ca. 50% verminderten Kapillarporosität bezogen auf einen Normmörtel mit CEM I 52,5 R besitzt. Es kann entsprechend davon ausgegangen werden, dass mit diesem Bindemittel erzeugte Baustoffe Bestand gegen schädigende umgebungsbedingte Angriffe haben und als sehr dauerhaft angesehen werden können.

Ein weiteres Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Definition eines hydratationsgradbezogenen Wasser/Bindemittel-Wertes (Kaptel 5.9). Der HWB-Wert ist, anders als der w/z-Wert, zeitabhängig, da der Hydratationsgrad mit der Zeit fortschreitet. Der HWB-Wert lässt allerdings eine direkte Aussage über die Festigkeitsentwicklung eines Mörtels zu: Kennt man den Hydratationsgrad eines Bindemittels nach einer bestimmten Zeit, den Anteil dieses Bindemittels in einem Mörtelsystem sowie die Raumausfüllung bzw. die daraus resultierende Anmachwassermenge, lässt sich die Druckfestigkeit des Mörtels aus diesen drei Parametern berechnen. Damit wird die Optimierung von Bindemitteln hinsichtlich ihrer Festigkeitsentwicklung mathematisch besser vorhersehbar. Eine Erhöhung der Raumausfüllung und des Hydratationsgrades kann direkt in eine Steigerung der Festigkeit umgerechnet werden.

## 6 AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit zeigt Möglichkeiten auf, durch eine Korngrößen- und Komponentenoptimierung klinkerarme Bindemittel herzustellen, die hohen Festigkeitsansprüchen genügen.

Die zur Herstellung der Bindemittel verwendeten Klinkerbestandteile wurden entweder durch Mahlung eines Klinkers oder durch Sichtung eines CEM I gewonnen. Unterschiedliche Gehalte gesichteten Zementes in den Mörteln bedingten damit ein unterschiedliches Sulfatangebot. Das Sulfat ist maßgeblich zur Regelung der Erstarrungszeiten verantwortlich (Kapitel 3.7.1). Um eine gleichmäßige Regelung der Erstarrungszeiten bei allen Bindemitteln zu gewährleisten, wäre es in einem Nachfolgeprojekt zweckmäßig, auch für feine und mittlere Klinkerfraktionen auf gemahlene und gesichtete Klinker statt Zement zurückzugreifen und einen gleichmäßigen Sulfatgehalt einzustellen.

Fließmittel wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Deren Einsatz könnte die benötigten Anmachwassermengen weiter senken und damit zu höheren Festigkeiten und noch geringen Porositäten führen. Allerdings ist darauf zu achten, dass Fließmittel auf unterschiedliche Komponenten wie zum Beispiel Klinker, Hüttensand und Flugasche auch unterschiedlich wirken können. Hier wären umfangreiche Versuchreihen notwendig, um ein hinsichtlich der verschiedenen Komponenten robustes Fließmittel zu finden.

Der in dieser Arbeit verwendete Hüttensand weist  $\text{TiO}_2$ -Anteile von 1 bis 1,16% auf. Titandioxid ist nach der von Wassing und Tigges aufgestellten Theorie zur Hydratation des Hüttensandes [WAS 08] für die Frühfestigkeitsentwicklung von entscheidender Bedeutung. Verantwortlich für die geringen Frühfestigkeiten hüttensandhaltiger Bindemittel ist eine Bildung von Silikahydrogelen. Diese sind sehr weich und stellen entsprechend eine Schwachstelle im Gefüge dar. Zum Anderen behindern diese Gele den Zutritt von Calciumhydroxid und senken damit die Bildungsrate von CSH-Phasen. Beide Effekte führen zu einer deutlichen Absenkung der Frühfestigkeit. Ein Titandioxidanteil größer 1% kann die frühen Silikahydrogele stabilisieren und führt damit zu einer Verstärkung der beschriebenen Effekte. Die Verwendung verschiedener Hüttensande mit unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ -Gehalten in einem Nachfolgeprojekt könnte die von Wassing und Tigges beschriebene Theorie untermauern. Die Auswahl der am besten geeigneten Hüttensande würde entsprechend zu einer weiteren Optimierung der Frühfestigkeit von Kompositbindemitteln führen.

Die frühe Hüttensandhydratation lässt sich durch die Verwendung von Metakaolin noch deutlich verbessern [WAS 08]. Metakaolinzugabe, bzw. ein hoher Aluminiumoxidanteil im Hüttensand, führt zur Bildung stabiler Alumosilikate, die im Laufe der frühen Hydratation nicht oder nur sehr viel weniger in Silikahydrate umgewandelt werden können. Die Zugabe reaktiver Aluminiumoxide führt also zu einer Verbesserung der Frühfestigkeit hüttensandhaltiger Bindemittel.

Auch andere Stoffe, wie Glas- oder Ziegelmehl, Mikrosilika und Flugasche, sind durch hohe amorphe  $\text{SiO}_2$ -Gehalte potentiell zur Bildung festigkeitsmindernder Silikahydrogele in der Lage, wie bereits in Kapitel 5.9 angedeutet wurde. Ob eine Zugabe von Metakaolin auch die Festigkeitsentwicklung von Bindemitteln auf Basis dieser Stoffe verbessert, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen sollten die Langzeitfestigkeitsentwicklung und die Dauerhaftigkeit der vorgestellten Kompositbindemittel in weiteren Versuchsprogrammen geprüft werden.

Bei der Verwendung von Hüttensand der Korngröße 63-125µm ist davon auszugehen, dass die Festigkeitsentwicklung nach 28 Tagen noch nicht abgeschlossen ist. Weitere Festigkeitsprüfungen bieten sich nach drei, sechs und zwölf Monaten an, um das Festigkeitspotential dieser Bindemittelsysteme besser abschätzen zu können. Da das in Kapitel 5.8 beschriebene Verfahren zur zerstörungsfreien Messung des dynamischen E-Moduls Aussagen über die Festigkeitsentwicklung einer einzigen Prismenserie zulässt, könnte es neben den eigentlichen Druckfestigkeitsprüfungen zur Anwendung kommen. Gleichung 5.1 müsste über entsprechend umfangreiche Versuchsreihen auch für Langzeitfestigkeiten verifiziert werden.

Die in Kapitel 5.10 gemessenen Porositäten geben bereits Anhaltspunkte zur Bewertung der Dauerhaftigkeit der in dieser Arbeit entwickelten Mörtelsysteme. Die Tatsache, dass sich Porositäten erzeugen lassen, die bis zu 50% geringer sind als bei Normmörteln vergleichbarer Festigkeit, lässt hohe Beständigkeiten gegen chemische Angriffe erwarten. Um dies zu überprüfen, sind weitere Versuchsreihen durchzuführen. Zu nennen seien hier beispielsweise die Bestimmung der Carbonatisierungtiefe und der Wassereindringtiefe sowie die Frost-Tau-Wechselbeständigkeit. Bei der Verwendung von Glasmehlen sollte auch eine mögliche Alkalie-Kiesel-Säurereaktion (AKR) in Betracht gezogen werden. Remarque [REM 04] findet zwar im glasmehlhaltigen Zement selbst keine Bildung schädigender Alkali-Silika-

Gele, bei der Verwendung empfindlicher Zuschläge könnten die hohen Alkaligehalte dennoch zu einer verstärkten Gefahr einer AKR führen.

Ein wesentlicher Punkt in einem Nachfolgeprojekt sollte vor allem auch die weitere Kalibrierung der Raschdorfschen Simulationssoftware darstellen. Die Agglomerationsneigung verschiedener Stoffe unterschiedlicher Korngrößenverteilung muss genauer quantifiziert werden, um eine realitätsnähere Simulation zu gewährleisten. Eine Software, die in der Lage ist, die Raumausfüllung unter Beachtung stofflicher Parameter möglichst exakt vorausszusagen, kann unter Verwendung genetischer Algorithmen optimale Korngrößenverteilungen identifizieren, die mit rein experimentellem Aufwand möglicherweise nicht zu finden sind.

## 7 LITERATUR

[NORM 76] - "DIN 66145".

[NORM 95] - "DIN EN 196-1".

[NORM 95] - "DIN EN 196-6".

[NORM 97] - "DIN EN 933-1".

[ALE 04] - W. Alex: "Krümelkunde - Gemeinfassliche Darstellung des Krümelwesens und verwandter Gebiete" Skriptum, Karlsruhe, 2004.

[AND 30] - J. Andersen, A. Andreasen: "Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten)" Kolloidzeitschrift 50 S.217-228, 1930.

[BEK 60] - B. Beke: "Mahlverfahren, Kornaufbau und Festigkeitsverlauf verschiedener Zemente" Zement Kalk Gips, Bauverlag GmbH, Wiesbaden 1960.

[BEL 03] - F. Bellmann, B. Möser, J. Stark: "Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugsche und ihre Auswirkung auf den Sulfatwiderstand von Beton" Zement Kalk Gips, Bauverlag GmbH, Wiesbaden 2003.

[BEN 72] - C. H. Bennett: "Serially Deposited Amorphous Aggregates of Hard Spheres" Journal of Applied Physics, 43(6):2727-2734, 1972.

[BOM 58] - K. Bomke: "Kohle und Zement" Zement Kalk Gips, Sonderausgabe Nr. 6, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 1958.

[BOR 91] - K. Borho, R. Polke, K. Wintermantel, H. Schubert, K. Sommer: "Produkteigenschaften und Verfahrenstechnik" Chemie-Ingenieur-Technik, Band 63, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

[BÖR 56] - H. Börner: "Noch einmal: Sichter- oder Verbundmühle" Zement Kalk Gips, Bauverlag GmbH, Wiesbaden 1956.



[VDZ 08] - Persönliche Mitteilung S. Brennecke: "interne Arbeitsanweisung des VDZ zum Abstoppen der Hydratationsreaktion".

[DIA 86] - S. Diamond: "The microstructures of cement paste in concrete" Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Stockholm, 1, S. 122-147., 1986.

[EHR 01] - A. Ehrenberg: "Zur Optimierung von hüttensandhaltigen Zementen" Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken, Heft 10, Duisburg 2001.

[EHR 08] - A. Ehrenberg, D. Israel, A. Kühn, H.-M. Ludwig, V. Tigges, W. Wassing: "Granulated blastfurnace slag: reaction potential and production of optimized cements, part 1" Cement International Nr.2, Verlag Bau und Technik, Erkrath 2008.

[ERF 02] - Wolfgang Erfurt: "Erfassung von Gefügeveränderungen in Beton durch Anwendung zerstörungsfreier Prüfverfahren zur Einschätzung der Dauerhaftigkeit" Dissertation, Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar, 2002.

[FUL 07] - W.B. Fuller, S.E. Thompson: "The law of proportioning concrete" American society of civil engineers Nr.3 , S.222-298, 1907

[GRA 88] - S. Graetsch: "Konstruktion eines Querstromschneidensichters" Studienarbeit, TU Clausthal 1988.

[GRA 06] - C.-A. Graubner, T. Proske, P. Ramge: "Einfluss der Kornform auf die Packungsdichte von Gesteinskörnungen" Beton, Verlag Bau + Technik, 2006.

[GRÜ 01] - P. Grübl, H. Weigler, S. Karl: "Beton - Arten, Herstellung und Eigenschaften" Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin 2001.

[HEI 99] - J. G. Heinrich: "Technologie der Keramik" Vorlesungsmanuskript, TU Clausthal, 1. Auflage, 1999.

[HOR 09] - B. Horn: "Einfluss der Kornform auf die Raumauffüllung stetiger und unstetiger Korngrößenverteilungen" Bachelorarbeit, TU Clausthal, 2009.

[HÜT 00] - R. Hüttl: "Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff" Dissertation, TU Berlin, Fakultät VI Bauingenieurwesen und angewandte Geowissenschaften, 2000.

[JIA 01] - X. Jia, R. A. Williams: "A packing algorithm for particles of arbitrary space" Powder Technology, 120(3):175-186, 2001.

[LOC 76] - F. W. Locher: "Die Festigkeit des Zements" Beton Nr. 7, S.247-249, Verlag Bau + Technik 1976.

[LOC 00] - F. W. Locher: "Zement - Grundlagen der Herstellung und der Verwendung" Verlag Bau und Technik GmbH, 2000.

[LOC 76b] - F.W. Locher: "Die Festigkeit des Zements" Beton Nr. 8, S.283-286, Verlag Bau + Technik, 1976.

[LOC 73] - F.W. Locher, S. Sprung, P. Korf: "Der Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Festigkeit von Portlandzement" Zement Kalk Gips, Bauverlag GmbH, Wiesbaden 1973.

[LUB 90] - B. D. Lubachevsky, F. H. Stillinger: "Geometric Properties of Random Disk Packings" Journal of Statistical Physics, 60:561-583, 1990.

[MAI 04] - Ch. Maibaum, R. Hüttl: "Neuer Zusatzstoff für Hochleistungsbetone" Beton, Verlag Bau + Technik, 2004.

[MAR 03] - I. Marquardt: "Ermittlung des Wasseranspruchs von feinteiligen Ausgangsstoffen für Beton" Beton, Verlag Bau + Technik, 2003.

[MÜL 96] - R. H. Müller: "Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis" wissenschaftl. Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1996.

[PAL 06] - S. Palm: "Messung der Raumauffüllung von trockenen dispersen Systemen" Diplomarbeit, TU Clausthal 2006.

[PAL 09] - S. Palm, A. Wolter: "Bestimmung und Optimierung der Raumauffüllung trockener Partikelsysteme" Cement International Vol. 1, Verlag Bau und Technik, Erkrath 2009.

[POH 65] - E. Pohl: "Zerstörungsfreie Prüf- und Meßmethoden für Beton" 2.Auflage, VEB Verlag für Bauwesen Berlin 1965.

[POW 60] - T. C. Powers: "Physikalische Eigenschaften der Zementpaste" 4. Intern. Sympos. Chem. Cem., Washington 1960 Bd. 2 S577-609.

[PUN 02] - W. Punkte: "Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken" Beton, Verlag Bau + Technik 2002.

[RAS 05] - S. Raschdorf: "Modellierung und Simulation der Raumauffüllung durch Kugeln mit gegebener Korngrößenverteilung" Studienarbeit, TU Clausthal 2005.

[RAS 06] - S. Raschdorf: "Simulation der Raumauffüllung von Beton mit vorgegebener Korngrößenverteilung" Diplomarbeit an der technischen Universität Clausthal, Institut für Mathematik, 2006.

[RAS 08] - S. Raschdorf: "Simulation und Optimierung der Raumauffüllung von Korngrößenverteilungen" Präsentation, Institut für Mathematik, TU Clausthal 2008.

[REM 04] - W. Remarque: "Untersuchungen zum Verhalten von Glasmehl mit Zement und Kalk sowie Versuche zur Dauerhaftigkeit von Zement-Glas-Mörteln" Dissertation, RWTH Aachen, 2004.

[RES 00] - T. Reschke: "Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügeentwicklung und Festigkeit von Beton" Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 62, Verlag Bau+Technik, Düsseldorf 2000.

[SMI 05] - M. Schmidt, C. Geisenhanslüke: "Optimierung der Zusammensetzung des Feinkorns von Ultra-Hochleistungs- und von selbstverdichtendem Beton" Beton, S. 224-235, Verlag Bau & Technik 2005.

[SWA 56] - F. Schwanda: "Der Bestwert der Kornzusammensetzung von Betonzuschlagsstoffen" Der Bauingenieur Heft 2, 1956.

[SWA 66] - F. Schwanda: "Rechnerisches Verfahren zur Bestimmung des Hohlraumgehaltes und Zementleimanspruches von Zuschlägen und seine Bedeutung für den Spannbeton" Zement und Beton, Heft 37, Wien 1966.

[SEE 09] - J. Seeger: "Untersuchung der Korngrößenabhängigkeit des Zeta-Potentials in SiO<sub>2</sub>-Schlickern" Diplomarbeit, TU Clausthal 2009.

[SET 94] - M. J. Setzer: "Entwicklung und Präzision eines Prüfverfahrens zum Frost-Tausalz-Widerstand" Wissenschaftl. Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, Bd. 40 S. 87-93, 1994.

[STA 01] - J. Stark, B. Wicht: "Dauerhaftigkeit von Beton" Birkhäuser Verlag, Basel 2001.

[STA 06] - U. Stark, A. Müller: "Korngröße und Kornform von Gesteinskörnungen und ihr Potenzial für die Betonforschung" Beton, Verlag Bau + Technik 2006.

[TOR 79] - E. M. Tory, W. S. Jodrey: "Simulation of random packing of spheres" Journal of Simulation Nr. 32, S.1-12, 1979.

[TOR 85] - E. M. Tory, W. S. Jodrey: "Computer simulation of close random packing of equal spheres" Physical Review A Nr. 32(4) S. 2347-2351, 1985.

[WAS 08b] - W. Wassing, V. E. Tigges: "The significance of the silicate in granulated blastfurnace slags for the early strength of blastfurnace cement mortars and concretes" Cement International Nr.2, Verlag Bau und Technik, Erkrath 2008.

[WAS 08] - W. Wassing, V. E. Tigges: "The significance of the silicate in granulated blastfurnace slags for the early strength of blastfurnace cement mortars and concretes" Cement International Nr.5, Verlag Bau und Technik, Erkrath 2008.

[WON 08a] - H. H. C. Wong, A. K. H. Kwan: "Packing density of cementitious materials: part 1-measurement using a wet packing method" Materials and Structures Nr. 41, S.689-701, 2008.

[WON 08b] - H. H. C. Wong, A. K. H. Kwan: "Packing density of cementitious materials: part 2-packing and flow of OPC + PFA + CSF" Materials and Structures Nr.41, S. 773-784, 2008.

[BDZ 08] - Bundesverband Der Deutschen Zementindustrie: "Zahlen und Daten 2007-2008" Berlin 2008.

[VDZ 02] - Verein Deutscher Zementwerke: "Zement Taschenbuch" Verlag Bau und Technik GmbH, Düsseldorf 2002.

[VDZ 03] - Verein Deutscher Zementwerke: "Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen" Siebte aktualisierte Erklärung zur Klimavorsorge - Monitoring-Bericht 2000 - 2003.

[VDZ 07] - Verein Deutscher Zementwerke: "Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen " Siebte aktualisierte Erklärung zur Klimavorsorge - Monitoring-Bericht 2004 - 2007.

## 8 CURRICULUM VITAE

### Persönliche Daten

Name: Sebastian Palm  
Geburtsdatum: 02.07.1979  
Geburtsort: Verden / Aller  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: verheiratet

### Bildungsweg

10/02 – 02/06 Technische Universität Clausthal  
Studium Werkstoffwissenschaften  
Studienrichtung: Glas-Keramik-Bindemittel  
Abschluss: Dipl.-Ing. Glas-Keramik-Bindemittel  
10/00 – 10/02 Technische Universität Clausthal  
Studium Werkstoffwissenschaften  
Studienrichtung: Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe  
07/92 – 07/99 Domgymnasium Verden  
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

### Beruflicher Werdegang

seit 05/06 Technische Universität Clausthal  
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe  
Promotionsstipendiat der Dyckerhoff-Stiftung  
09/99 – 06/00 Zivildienst in der „Tragenden Gemeinschaft“ in Schafwinkel